D. I. Blochinzew

Grundlagen der Quantenmechanik

Verlag Harri Deutsch

D. I. Blochinzew

Grundlagen der Quantenmechanik

Verlag Harri Deutsch

D. I. Blochinzew · Grundlagen der Quantenmechanik

D. I. Blochinzew
Professor an der Staatlichen Lomonossow-Universität, Moskau

Grundlagen der Quantenmechanik

6., durchgesehene und nach der 3. sowjetischen Ausgabe
erweiterte Auflage 1972

Verlag Harri Deutsch · Frankfurt am Main und Zürich

Д.И. БЛОХИНЦЕВ
Основы квантовой механики
Третье издание
Государственное издательство ВЫСШАЯ ШКОЛА
Москва 1961

Die Übersetzung der 1. und 2. deutschen Auflage wurde nach der 2. russischen Auflage von Dr. Detlof Lyons angefertigt und von ihm und von Dipl.-Phys. Günter Wallis wissenschaftlieh bearbeitet. Die Ergänzungen, die in der 3. russischen Auflage enthalten sind und in die späteren deutschen Auflagen übernommen wurden, wurden von Dipl.-Phys. Jürgen Burmeister übersetzt. Die wissenschaftliche Bearbeitung der 3. deutschen Auflage lag in Händen von Prof. Dr. Heinz Pose

Verantwortlicher Lektor: Dipl.-Phys. G. Zahn

ISBN 3 87144 113 9

1972

Lizenzausgabe für den Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/M. und Zürich

Gestaltung: I. B. C.

Herstellung: Grenzland-Druckerei Rock & Co., Wolfenbüttel

Vorwort zur zweiten sowjetischen Auflage

Die zweite Auflage des Buches „Grundlagen der Quantenmechanik“ stellt ebensowie die erste (1944 unter dem Titel „Einführung in die Quantenmechanik“ erschienen) im wesentlichen einen Zyklus von Vorlesungen dar, die der Verfasser während einer Reihe von Jahren an der physikalischen Fakultät der Moskauer Staatlichen Lomonossow-Universität gehalten hat.

Die weitere Entwicklung dieses Lehrgangs bewog mich, in die zweite Auflage eine Reihe von Änderungen und Ergänzungen aufzunehmen.

Wesentlich geändert wurde das Kapitel, das den Begriff eines quantenmechanischen Zustands und die Diskussion über die Unbestimmtheitsrelationen behandelt; es hat eine klarere Fassung erhalten. In der neuen Auflage werden methodologisch die idealistischen Konzeptionen der Quantentheorie, die zur Zeit im Ausland verbreitet sind, kritisiert. Außerdem sind noch Nachträge aufgenommen, die dadurch erforderlich wurden, daß sich die Anwendungen der Quantenmechanik im Laufe der letzten Jahre weiterentwickelt haben.

Wie schon in der ersten Auflage, war ich in diesem Buch bemüht, dem Anfänger beim Studium der Quantenmechanik die richtige Auffassung ihrer physikalischen Grundlagen und ihres mathematischen Rüstzeugs zu vermitteln und auf die Fruchtbarkeit dieser Wissenschaft in ihren wichtigsten Anwendungen hinzuweisen.

Die Vervollkommnung dieses Buches wurde weitgehend durch zahlreiche Diskussionen von seiten meiner Kollegen, insbesondere S. I. Drabkina, M. A. Markow, A. A. Sokolow, S. G. Suworow und J. A. Feinberg gefördert, wofür ich ihnen besonders dankbar bin. An der Ausarbeitung des letzten Kapitels hatten die Besprechungen im philosophischen Seminar der Moskauer Staatlichen Universität und mit den Theoretikern des Physikalischen Instituts der Akademie der Wissenschaften der UdSSR erheblichen Anteil.

Auch den Physikstudenten der Moskauer Staatlichen Universität, die behilflich waren, Druckfehler und andere Mängel der ersten Auflage zu beseitigen, spreche ich meinen Dank aus.

D. I. Blochinzew

Vorwort zur dritten sowjetischen Auflage

Die vorliegende Auflage der „Grundlagen der Quantenmechanik“ wurde wesentlich überarbeitet. Sie enthält eine Reihe von Ergänzungen und Änderungen.

Die Ergänzungen betreffen in erster Linie die Stoßtheorie sowie die Anwendungen der Quantenmechanik auf die Theorie des Atomkerns und die Theorie der Elementarteilchen.

Die Entwicklung dieser Zweige der Quantenmechanik, die durch die stürmische Entwicklung der Kernphysik hervorgerufen wurde, war so bedeutend, daß die Ergänzungen keiner Rechtfertigung bedürfen. Ferner wurde der Stoff in methodischer Hinsicht ergänzt. Zum Beispiel werden die WKB-Methode, die Theorie der Clebsch-Gordan-Koeffizienten u.a. behandelt, deren Kenntnis in der modernen Physik unerläßlich ist.

Die Änderungen beziehen sich nicht nur auf die Ausmerzung veralteter Begriffe, sondern auch auf die Präzisierung verschiedener Formulierungen und Lehrsätze. Für diese Verbesserungen bin ich vielen Lesern verbunden, die mir ihre kritischen Bemerkungen und Wünsche mitteilten.

Grundgedanke und Ziel des Buches sind dieselben wie für die ersten beiden Auflagen. Es soll dem Anfänger beim Studium der Quantenmechanik ein richtiger Begriff ihrer physikalischen Grundlagen und ihres mathematischen Apparates vermittelt und an einfachen Beispielen gezeigt werden, wie sie auf verschiedenen Gebieten der Atomphysik (Festkörper-, Kern- und Molekularphysik, Optik, Theorie des Magnetismus usw.) angewandt wird.

Große Bedeutung habe ich ferner immer der richtigen Methodologie beigemessen. Ohne die Beherrschung der Methodologie trägt selbst der beste Gedanke Züge der Handwerkelei. Deshalb durchdringt die materialistische Methodologie bald mehr und bald weniger offensichtlich das gesamte Buch.

In den vergangenen Jahren wurde meine „Quantenmechanik“ in vielen Ländern verlegt. Es ist für mich eine große Freude zu wissen, daß das Buch in zahlreichen Ländern zur Verbreitung der Kenntnisse und des Interesses an der modernen Physik beigetragen hat.

Abschließend möchte ich meinen Mitarbeitern und Studenten danken, die mich bei der Vervollkommnung des Buches unterstützt haben. Besonders danke ich M. A. Markow, der das neue Manuskript las, eine Reihe von nützlichen Vorschlägen machte und Hinweise gab, sowie S. I. Drabkina, die sich sehr aktiv an der Bearbeitung der Änderungen und Ergänzungen zur neuen Auflage beteiligte. Ferner danke ich dem Mitarbeiterkollektiv des Verlages „Hochschule“ für das Bemühen, das Buch gut und schnell herauszugeben.

D. I. Blochinzew

Inhaltsverzeichnis

Einleitung ... XIII

I. Kapitel. Die Grundlagen der Quantentheorie

§ 1. Energie und Impuls der Lichtquanten ... 1
§ 2. Die experimentelle Prüfung des Energie- und Impulssatzes für Lichtquanten ... 4
§ 3. Der Atomismus ... 8
§ 4. Die Theorie von N. Bohr ... 15
§ 5. Die elementare Quantentheorie der Strahlung ... 18
§ 6. Die schwarze Strahlung ... 22
§ 7. Die de Broglieschen Wellen. Gruppengeschwindigkeit ... 24
§ 8. Die Beugung von Mikroteilchen ... 29

II. Kapitel. Die Grundlagen der Quantenmechanik

§ 9. Die statistische Deutung der de Broglieschen Wellen ... 34
§ 10. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Partikel ... 37
§ 11. Das Prinzip der Zustandsüberlagerung ... 39
§ 12. Die Wahrscheinlichkeit für den Impuls der Partikel ... 41
§ 13. Die Mittelwerte der Koordinaten- und der Impulsfunktionen ... 44
§ 14. Die statistischen Gesamtheiten der Quantenmechanik ... 46
§ 15. Die Unbestimmtheitsrelation ... 50
§ 16. Die Veranschaulichung der Unbestimmtheitsrelation ... 56
§ 17. Die Rolle der Meßvorrichtung ... 63

III. Kapitel. Die Darstellung mechanischer Größen durch Operatoren

§ 18. Lineare selbstadjungierte Operatoren ... 69
§ 19. Die allgemeine Formel für den Mittelwert einer Größe und für das mittlere Schwankungsquadrat ... 73
§ 20. Die Eigenwerte und Eigenfunktionen der Operatoren und ihr physikalischer Sinn. Das „Quanteln“ ... 75
§ 21. Die Grundeigenschaften der Eigenfunktionen ... 78
§ 22. Die allgemeine Methode zur Berechnung der Wahrscheinlichkeiten von Meßresultaten ... 82
§ 23. Die Bedingungen für die Möglichkeit einer gleichzeitigen Messung verschiedener mechanischer Größen ... 85
§ 24. Die Operatoren der Koordinaten und der Impulse von Partikeln ... 87
§ 25. Der Operator des Drehimpulses einer Partikel ... 89
§ 26. Der Operator der Energie und der Hamiltonoperator ... 94
§ 27. Der Hamiltonoperator ... 96

IV. Kapitel. Über die zeitliche Änderung von Zuständen

§ 28. Die SCHRÖDINGERgleichung ... 100
§ 29. Die Erhaltung der Teilchenzahl ... 105
§ 30. Stationäre Zustände ... 109

V. Kapitel. Die zeitliche Änderung mechanischer Größen

§ 31. Die zeitlichen Ableitungen der Operatoren ... 112
§ 32. Die Bewegungsgleichungen in der Quantenmechanik. Die EHRENFESTschen Sätze ... 115
§ 33. Die Integrale der Bewegungsgleichungen (Konstanten der Bewegung) 118

VI. Kapitel. Der Zusammenhang zwischen Quantenmechanik und klassischer Mechanik und Optik

§ 34. Der Übergang von den quantenmechanischen Gleichungen zu den NEWTONschen Gleichungen ... 121
§ 35. Der Übergang von der zeitabhängigen SCHRÖDINGERgleichung zur klassischen Gleichung von HAMILTON-JACOBI ... 126
§ 36. Quantenmechanik und Optik ... 130
§ 37. Die quasiklassische Näherung (WENTZEL-KRAMERS-BRILLOUIN-Methode) ... 133

VII. Kapitel. Die Grundlagen der Darstellungstheorie

§ 38. Die verschiedenen Darstellungen von Zuständen quantenmechanischer Systeme ... 137
§ 39. Die verschiedenen Darstellungen von Operatoren mechanischer Größen. Matrizen ... 139
§ 40. Matrizen und ihre Handhabung ... 141
§ 41. Die Bestimmung des Mittelwertes und des Spektrums einer durch einen Operator in Matrixform dargestellten Größe ... 146
§ 42. Die SCHRÖDINGERgleichung und die Zeitabhängigkeit von Operatoren in Matrixform ... 149
§ 43. Unitäre Transformationen ... 152
§ 44. Die unitäre Transformation von einem Zeitpunkt zum anderen 155
§ 45. Die Dichtematrix ... 157

VIII. Kapitel. Die Theorie der Bewegung von Partikeln in einem konservativen Kraftfeld

§ 46. Vorbemerkungen ... 161
§ 47. Der harmonische Oszillator ... 162
§ 48. Der Oszillator in der Energiedarstellung ... 169
§ 49. Die Bewegung in einem Zentralfeld ... 172
§ 50. Die Bewegung im COULOMBfeld ... 179
§ 51. Das Spektrum und die Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms 185
§ 52. Die Bewegung des Elektrons in einwertigen Atomen ... 194
§ 53. Die Ströme in Atomen. Das Magneton ... 197
§ 54. Die Energieniveaus eines zweiatomigen Moleküls ... 199
§ 55. Die Bewegung des Elektrons in einem periodischen Feld ... 203

IX. Kapitel. Die Bewegung einer geladenen Partikel in einem elektromagnetischen Feld

§ 56. Das allgemeine elektromagnetische Feld 216
§ 57. Die Bewegung eines geladenen freien Teilchens in einem homogenen Magnetfeld 222

X. Kapitel. Der Eigendrehimpuls und das magnetische Moment des Elektrons (der Spin)

§ 58. Die experimentellen Beweise für die Existenz des Elektronenspins .. 225
§ 59. Der Operator des Elektronenspins 228
§ 60. Die Spinfunktionen........................ 232
§ 61. Die PAULI-Gleichung 235
§ 62. Die Aufspaltung der Spektrallinien im Magnetfeld 238
§ 63. Die Bewegung des Spins in einem variablen Magnetfeld 243
§ 64. Die Eigenschaften des Gesamtdrehimpulses........................ 246
§ 65. Die Numerierung der Terme unter Berücksichtigung des Elektronenspins. Die Multiplettstruktur der Spektren........................ 251

XI. Kapitel. Die Störungstheorie

§ 66. Problemstellung 256
§ 67. Die Störung bei fehlender Entartung 259
§ 68. Die Störung bei bestehender Entartung 263
§ 69. Die Aufspaltung der Niveaus bei zweifacher Entartung 267
§ 70. Bemerkungen über die Aufhebung der Entartung 271

XII. Kapitel. Die einfachsten Anwendungen der Störungstheorie

§ 71. Der anharmonische Oszillator........................ 274
§ 72. Die Aufspaltung der Spektrallinien im elektrischen Feld 276
§ 73. Die Aufspaltung der Spektrallinien des Wasserstoffatoms im elektrischen Feld 280
§ 74. Die Aufspaltung der Spektrallinien im schwachen Magnetfeld 284
§ 75. Die anschauliche Deutung der Niveauaufspaltung im schwachen Magnetfeld (das Vektorgerüst) 289
§ 76. Die Störungstheorie für das kontinuierliche Spektrum 290

XIII. Kapitel. Die Theorie der Stöße

§ 77. Die Problemstellung in der Theorie der Stöße von Partikeln 297
§ 78. Die Berechnung der elastischen Streuung nach der BORNschen Näherung 302
§ 79. Die elastische Streuung schneller geladener Partikel durch Atome .. 307
§ 80. Die exakte Streutheorie. Die Phasen der gestreuten Wellen und der Wirkungsquerschnitt 314
§ 81. Der allgemeine Fall der Streuung 320
§ 82. Die Streuung eines geladenen Teilchens im COULOMBfeld 325

XIV. Kapitel. Die Theorie der quantenmechanischen Übergänge

§ 83. Problemstellung 328
§ 84. Die Übergangswahrscheinlichkeiten unter dem Einfluß einer zeitabhängigen Störung 331
§ 85. Übergänge unter dem Einfluß einer zeitunabhängigen Störung...... 336

XV. Kapitel. Die Emission, Absorption und Streuung von Licht an atomaren Systemen

§ 86. Einleitende Bemerkungen 338
§ 87. Die Absorption und Emission von Licht 340
§ 88. Die Emissions- und Absorptionskoeffizienten 345
§ 89. Das Korrespondenzprinzip 348
§ 90. Die Auswahlregeln für die Dipolstrahlung 351
§ 91. Die Intensitäten im Emissionsspektrum 356
§ 92. Die Dispersion 357
§ 93. Die kombinierte Streuung (RAMAN-Effekt) 364
§ 94. Die Berücksichtigung der Phasenänderung des elektromagnetischen Feldes innerhalb des Atoms. Die Quadrupolstrahlung 368
§ 95. Der photoelektrische Effekt 372

XVI. Kapitel. Der Durchgang von Partikeln durch eine Potentialschwelle

§ 96. Problemstellung und die einfachsten Fälle 381
§ 97. Das scheinbare Paradoxon des Tunneleffektes 387
§ 98. Die kalte Emission von Elektronen aus Metall 389
§ 99. Die dreidimensionale Potentialschwelle. Die quasistationäre Zustände 392
§ 100. Die Theorie des α-Zerfalls 398
§ 101. Die Ionisierung der Atome in starken elektrischen Feldern 402

XVII. Kapitel. Das Mehrkörperproblem

§ 102. Allgemeine Bemerkungen zum Mehrkörperproblem 405
§ 103. Das Gesetz der Erhaltung des Gesamtimpulses eines Systems von Partikeln 409
§ 104. Die Bewegung des Schwerpunkts eines Systems von Partikeln 411
§ 105. Das Gesetz der Erhaltung des Drehimpulses eines Systems von Partikeln 414
§ 106. Die Eigenfunktionen des Operators des Drehimpulses eines Systems. Die CLEBSCH-GORDAN-Koeffizienten 420
§ 107. Der Zusammenhang der Erhaltungssätze mit den Symmetrieeigenschaften von Raum und Zeit 423

XVIII. Kapitel. Die einfachsten Anwendungen des Mehrkörperproblems

§ 108. Die Berücksichtigung der Kernbewegung in Atomen 428
§ 109. Schwingungen kleiner Amplitude in einem System von Partikeln 431
§ 110. Die Bewegung von Atomen in einem äußeren Feld 435
§ 111. Die Bestimmung der Energie von stationären Atomzuständen durch Ablenkung in einem äußeren Feld 438
§ 112. Unelastische Stöße von Elektronen an Atomen. Die Bestimmung der Energie stationärer Zustände von Atomen durch Stöße 443
§ 113. Der Energiesatz und die besondere Rolle der Zeit in der Quantenmechanik 449

XIX. Kapitel. Systeme aus gleichen Mikroteilchen

§ 114. Das Prinzip der Identität von Mikroteilchen 452
§ 115. Symmetrische und antisymmetrische Zustände 457
§ 116. Die BOSE- und die FERMI-Teilchen. Das PAULIprinzip 460
§ 117. Die Wellenfunktionen für Systeme von FERMI- und von BOSE-Teilchen 467

XX. Kapitel. Die zweite Quantelung und die Quantenstatistik

§ 118. Die zweite Quantelung 470
§ 119. Die Theorie der quantenmechanischen Übergänge und die Methode der zweiten Quantelung 478
§ 120. Der Stoßansatz. Das FERMI-DIRAC-Gas und das BOSE-EINSTEIN-Gas 480

XXI. Kapitel. Atome mit mehreren Elektronen

§ 121. Das Heliumatom 487
§ 122. Die näherungsweise quantitative Theorie des Heliumatoms 495
§ 123. Die Austauschenergie 500
§ 124. Die Quantenmechanik des Atoms und MENDELEJEWS periodisches System der Elemente 504

XXII. Kapitel. Molekülbildung

§ 125. Das Wasserstoffmolekül 515
§ 126. Die Natur der chemischen Kräfte 527
§ 127. Die intramolekularen Dispersionskräfte 530
§ 128. Die Rolle des Kernspins in zweiatomigen Molekülen 534

XXIII. Kapitel. Die magnetischen Erscheinungen

§ 129. Der Paramagnetismus und Diamagnetismus der Atome 536
§ 130. Der Ferromagnetismus 539

XXIV. Der Atomkern

§ 131. Die Kernkräfte. Der Isospin 544
§ 132. Systematik der Zustände eines Systems von Nukleonen 548
§ 133. Die Theorie des Deuterons 549
§ 134. Die Streuung von Nukleonen 551
§ 135. Die Polarisation bei der Streuung von Teilchen mit Spin 556
§ 136. Die Anwendung der Quantenmechanik auf die Systematik der Elementarteilchen 558

XXV. Kapitel. Allgemeine Betrachtungen

§ 137. Das formale Schema der Quantenmechanik 562
§ 138. Die Grenzen für die Anwendbarkeit der Quantenmechanik 566
§ 139. Einige erkenntnistheoretische Fragen 569

Anhang

I. Die FOURIERtransformation 580
II. Die Eigenfunktionen im Fall der Entartung 582
III. Die Orthogonalität und Normierung von Eigenfunktionen des kontinuierlichen Spektrums. Die δ-Funktion 584
IV. Die Bedeutung der Vertauschbarkeit von Operatoren 587
V. Die Kugelfunktionen $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ 588
VI. Die HAMILTONschen Gleichungen 592
VII. Die SCHRÖDINGERgleichung und die Bewegungsgleichungen in einem krummlinigen Koordinatensystem 595

VIII. Die Forderungen an eine Wellenfunktion 598
IX. Die Lösung der Oszillatorgleichung 600
X. Das Elektron im homogenen Magnetfeld 604
XI. Die JACOBIschen Koordinaten 606

Literaturverzeichnis 608

Sachregister 611

Einleitung

Die Wissenschaft von den Atomvorgängen hat sich in den letzten Jahrzehnten nicht allein zu einem der wichtigsten Kapitel der modernen Physik entwickelt, sondern hat auch weitgehende Anwendung in der modernen Technik gefunden.

Schon ein oberflächlicher Blick auf das bemerkenswerte Gebiet der Atomvorgänge läßt uns neue Züge feststellen, die sich grundsätzlich von denen der Makrowelt unterscheiden.

Das erste, was uns in der Mikrowelt begegnet, ist der Atomismus. Die einfachsten Elementarteilchen, die hier auftreten, sind durch genau definierte Merkmale (Ladung, Masse u. a.) gekennzeichnet, die für alle Teilchen der gleichen Art identisch sind.

Ein ähnlicher Atomismus besteht in der Makrowelt nicht. Die makroskopischen Objekte stellen eine Summe von einer großen Zahl von Atomen dar. Die makroskopischen Erscheinungen werden beherrscht durch Gesetze, wie sie einer großen Zahl von Partikeln (Mikroteilchen) eigen sind.

Das alles weist darauf hin, daß es methodologisch falsch wäre, die Partikeln nach Art und Vorbild makroskopischer Körper zu betrachten. Selbst der materielle Punkt der klassischen Mechanik stellt ein abstraktes, idealisiertes Bild nicht etwa einer Partikel dar, sondern das eines makroskopischen Körpers, dessen räumliche Maße im Vergleich zu den betrachteten Entfernungen klein sind.

Der Atomismus der Mikrowelt beschränkt sich aber nicht nur auf die Eindeutigkeit der Merkmale der Partikel. Er drückt sich auch in der Existenz eines gewissen absoluten Maßes für die mechanische Bewegung aus. Ein solches Maß stellt die PLANCKsche Konstante $h = 1{,}05 \cdot 10^{-27}$ erg s dar. Sie besitzt in der Mechanik der Partikel eine erstrangige Bedeutung. Die Physiker ignorierten lange Zeit das Gesetz des Übergangs der Quantität in Qualität und waren bestrebt, die Atomvorgänge innerhalb des Rahmens der klassischen Theorie zu begreifen. Die Entdeckung der PLANCKschen Konstante war die ernste Warnung dafür, daß eine mechanische Übertragung der Gesetzmäßigkeiten aus dem Gebiet des Großen in das des Kleinen unzulässig ist.

In den zwanziger Jahren unseres Jahrhunderts wurden neue experimentelle Tatsachen bekannt, die uns endgültig zwangen, diesen Weg aufzugeben. Es wurde nachgewiesen, daß die Elektronen Welleneigenschaften besitzen: Läßt man einen Elektronenstrahl durch einen Kristall treten, dann verteilen sich die Partikeln auf den Bildschirm genauso wie die Intensität von Wellen entsprechender Länge. Wir erhalten also das Bild einer der klassischen Mechanik

fremden Erscheinung, der Beugung der Partikeln. Später wurde bewiesen, daß diese Erscheinung nicht nur bei Elektronen, sondern auch bei allen anderen Partikeln auftritt und daher eine ihnen allen gemeinsame Eigenschaft darstellt. Auf diese Weise wurde eine grundsätzlich neue und allgemein gültige Gesetzmäßigkeit entdeckt.

Es stellte sich heraus, daß in manchen Fällen die Bewegung von Partikeln mehr einer Wellenbewegung als der Bewegung eines materiellen Punktes auf seiner Bahnkurve verwandt ist. Die Erscheinung der Beugung ist mit der Annahme der Bewegung von Partikeln längs einzelner Bahnkurven unvereinbar. Deshalb sind die Grundsätze der klassischen Mechanik, für die der Begriff der Bahnkurve eines der Grundelemente darstellt, für die Analyse der Bewegung von Partikeln ungeeignet.

Schon der Begriff des Teilchens ruft, auf die Individuen der Mikrowelt angewandt, in unserer Vorstellung eine engere Verwandtschaft zu den Massenpunkten der klassischen Mechanik hervor, als es der Wirklichkeit entspricht.

Dies muß stets in jenen Fällen im Auge behalten werden, wo wir der Kürze halber das Wort „Teilchen" an Stelle von „Partikel" (Mikroteilchen) gebrauchen.

Die klassische Mechanik liefert eine gewisse angenäherte Beschreibung für die Untersuchung der Bewegung von Körpern mit großer Masse innerhalb hinreichend langsam veränderlicher Felder (makroskopische Felder). Unter diesen Bedingungen ist die PLANCKsche Konstante ohne Bedeutung und kann daher als eine zu vernachlässigende Größe angesehen werden. Hier treten auch keine Beugungserscheinungen auf. Im Gebiet kleiner räumlicher Abmessungen dagegen, im Gebiet der Mikrowelt, tritt an Stelle der klassischen Mechanik die Quantenmechanik. Somit ist der Gegenstand der Untersuchung der Quantenmechanik die Bewegung von Mikroteilchen-Partikeln.

Die Quantenmechanik ist eine „*statistische Theorie*". So läßt sich mit Hilfe der Quantenmechanik voraussagen, wie sich im Mittel die von einem Kristall reflektierten Elektronen auf einer photographischen Platte verteilen werden. Über den Auftreffpunkt jedes einzelnen Elektrons jedoch läßt sich nur eine Wahrscheinlichkeitsaussage machen: „Er wird sich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit an dieser oder jener Stelle befinden."

Einer ähnlichen Sachlage begegnen wir auch in der „statistischen Mechanik". Jedoch besteht zwischen der Quantenmechanik und der klassischen statistischen Mechanik ein tiefgreifender Unterschied.

Der klassischen statistischen Mechanik liegt die NEWTONsche Mechanik zugrunde, die die Beschreibung der Geschichte eines jeden Teilchens erlaubt, so daß also im Prinzip die Aufstellung der Biographie eines jeden Exemplars möglich ist.

Die heutige Quantenmechanik ist im Gegensatz zu der statistischen Mechanik nicht auf der Grundlage irgendeiner Theorie von individuellen Mikroprozessen aufgebaut. Sie untersucht individuelle Eigenschaften von Mikroteilchen sowie individuelle Mikroprozesse und operiert mit statistischen Gesamtheiten. Diese werden durch Merkmale definiert, die der klassischen makroskopischen Physik entlehnt sind (z.B. Impuls, Energie, Koordinate

u. a. m.). Spricht man in der Quantenmechanik von der Rekonstruktion einer Mikroerscheinung, beispielsweise von der Wiederholung des gleichen Versuchs, so versteht man darunter die Rekonstruktion makroskopischer Bedingungen für eine mikrophysikalische Erscheinung, d.h. die Verwirklichung der gleichen statistischen Gesamtheiten.

Die Quantenmechanik untersucht somit die statistischen Gesamtheiten von Partikeln im Verhalten zu makroskopischen Meßvorrichtungen, mit deren Hilfe, wie man zu sagen pflegt, der „Teilchenzustand" bestimmt, d.h. die statistische Gesamtheit fixiert werden kann.

Innerhalb der soeben umrissenen Problemstellung stellt die Quantenmechanik den größten Fortschritt in der Entwicklung der Atomphysik des zwanzigsten Jahrhunderts dar. Diese Atomphysik tritt jetzt über die Grenzen der Physik hinaus und wirkt sich bereits auf dem Gebiete der modernen Ingenieurkunst aus.

I. Die Grundlagen der Quantentheorie

§ 1. Energie und Impuls der Lichtquanten

Der Entwicklung der Quantenmechanik ging die Aufstellung der Quantentheorie des Lichtes voraus. Am Ende des vorigen Jahrhunderts schien es, als hätte im Kampf der beiden Standpunkte über die Natur des Lichts, des korpuskularen und des ondulatorischen, endgültig der ondulatorische in der Form gesiegt, wie sie durch die MAXWELLsche Theorie gegeben wurde. Die Versuche von H. HERTZ mit elektromagnetischen Wellen, der Nachweis der Existenz des Lichtdrucks durch LEBEDEW und andere dank der Kunst der Experimentatoren gewonnene Tatsachen bewiesen unwiderlegbar die Richtigkeit der MAXWELLschen Auffassung.

Der Triumph der elektromagnetischen Lichttheorie war jedoch unvollständig. Währendsich alle Probleme, diedie Ausbreitungdes Lichts betrafen, erfolgreich durch die Wellentheorie lösen ließen, blieb eine ganze Reihe wichtiger Erscheinungen, die mit der Emission und Absorption des Lichts zusammenhängen, unerklärbar und war in keiner Weise in den Rahmen von Wellenbegriffen einzufügen. So stand, ungeachtet aller Anstrengungen der Theoretiker, das auf der Grundlage der Wellentheorie abgeleitete Gesetz der Energieverteilung im Spektrum der schwarzen Strahlung nicht nur in krassem Widerspruch zum Experiment, sondern enthielt auch noch innere Widersprüche.

PLANCK stellte 1900 ein Energieverteilungsgesetz für die Strahlung eines absolut schwarzen Körpers im Wärmegleichgewicht auf. Dieses Gesetz wurde zum Ausgangspunkt für die Entwicklung der Quantentheorie. Ihm lag die Annahme einer diskontinuierlichen Emission und Absorption des Lichts durch Materie, einer Emission und Absorption des Lichts in endlichen Bruchteilen, den Lichtquanten, zugrunde.

Die Energie ε eines solchen Lichtquants ist proportional der Kreisfrequenz ω des Lichts und wird durch die Gleichung

$$\varepsilon = h\omega \tag{1, 1}$$

ausgedrückt. Hierin stellt $h = 1{,}05 \cdot 10^{-27}$ erg s die berühmte PLANCKsche Konstante dar[1]).

[1]) Als PLANCKsche Konstante h wird in der älteren Literatur meist ein um 2π größerer Wert, d. h. $6{,}624_6 \cdot 10^{-27}$ erg s genommen und dafür an Stelle der Kreisfrequenz $\omega = \frac{2\pi}{T}$ (T = Schwingungsperiode) die Frequenz $\nu = \frac{1}{T}$ gebraucht. Die hier benutzte Konstante wird dann oft mit $\hbar$ bezeichnet.

Diese Vorstellung von den Lichtquanten erhielt ihre abgeschlossene Form, als EINSTEIN die Notwendigkeit nachwies, dem Lichtquant neben der Energie ε den Impuls $p = \frac{\varepsilon}{c}$ zuzuschreiben, dessen Richtung mit der Fortpflanzungsrichtung des Lichts übereinstimmt.

Führt man den Wellenvektor $\mathfrak{k}$ ein, dessen Komponenten

$$k_x = \frac{2\pi}{\lambda}\cos\alpha, \quad k_y = \frac{2\pi}{\lambda}\cos\beta, \quad k_z = \frac{2\pi}{\lambda}\cos\gamma$$

sind, worin λ die Wellenlänge und $\cos\alpha$, $\cos\beta$ und $\cos\gamma$ die Richtungskosinus der Wellennormalen bedeuten, so kann die Formel für den Impuls p des Lichtquants in vektorieller Form geschrieben werden:

$$\mathfrak{p} = h\mathfrak{k}. \tag{1, 2}$$

Die Formeln (1, 1) und (1, 2) stellen die Grundgleichungen der Quantentheorie des Lichts dar und verknüpfen die Energie ε und den Impuls $\mathfrak{p}$ des Lichtquants mit der Frequenz ω und der Wellenlänge λ einer ebenen monochromatischen Welle, deren Fortpflanzungsrichtung durch den Vektor $\mathfrak{k}$ bestimmt wird.[1])

Der tiefere Sinn der Quantentheorie des Lichts liegt nicht darin, daß wir uns das Licht als eine Art Gas vorstellen, das aus Partikeln mit der Energie $h\,\omega$ und dem Impuls $h\mathfrak{k}$ besteht (eine solche Vorstellung ist wohl nützlich wegen ihrer Anschaulichkeit, aber einseitig), sondern darin, daß der Energie- und Impulsaustausch zwischen Mikrosystemen (Elektronen, Atom, Molekül u. a. m.) und dem Licht vermittels der Entstehung und Vernichtung von Lichtquanten erfolgt.

Dieser Gedanke findet seinen präzisen Ausdruck in der Anwendung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie und des Impulses innerhalb eines beliebigen Systems, das mit Licht (genauer: mit irgendeiner elektromagnetischen Strahlung) in Wechselwirkung steht. Der Anschaulichkeit halber gebrauchen wir künftig anstatt Wechselwirkung den bildhaften Ausdruck „Stoß".

Wir bezeichnen im folgenden mit E und $\mathfrak{P}$ Energie und Impuls des Systems vor dem „Stoß" mit dem Lichtquant und mit E' und $\mathfrak{P}'$ seine Energie und seinen Impuls nach dem „Stoß", ferner mit $h\,\omega$ und $h\mathfrak{k}$ Energie und Impuls des Lichtquants vor dem „Stoß" und schließlich mit $h\,\omega'$ und $h\mathfrak{k}'$ die gleichen Größen nach dem „Stoß".

Der genaue Sinn des Wortes „Stoß" ist hier der, daß sich als Ergebnis der Wechselwirkung die Energie und der Impuls einer elektromagnetischen Welle von der Frequenz ω und der Richtung $\mathfrak{k}$ um $h\,\omega$ und $h\mathfrak{k}$ verringert haben (ein Lichtquant ist verschwunden), während Energie und Impuls einer anderen

[1]) Die Formeln (1,1) und (1,2) sollen für jede beliebige Frequenz ω gelten, also sowohl für sichtbares Licht als auch für die γ-Strahlen. Darum wird jetzt auch statt Lichtquant, Gammaquant u. dgl. der kürzere Ausdruck „Photon" gebraucht.

elektromagnetischen Schwingung von der Frequenz ω und der Richtung $\mathfrak{k}'$ sich um $h\,\omega'$ und $h\,\mathfrak{k}'$ vergrößert haben (es ist ein Lichtquant entstanden). Bildhaft sagen wir, das Lichtquant $(h\,\omega,\, h\,\mathfrak{k})$ ist mit dem System „zusammengestoßen" und hat seine Energie und seinen Impuls geändert $(h\,\omega',\, h\,\mathfrak{k}')$, d.h., wir drücken uns so aus, als wäre von einem Stoß von Teilchen der klassischen Mechanik die Rede.

Mittels der von uns angenommenen Bezeichnungen drückt sich das Gesetz der Erhaltung der Energie und des Impulses wie folgt aus:

$$h\,\omega + E = h\,\omega' + E' \tag{1, 3}$$

$$h\mathfrak{k} + \mathfrak{P} = h\mathfrak{k}' + \mathfrak{P}'. \tag{1, 4}$$

Diese Gleichungen erfassen alle drei Grundprozesse: Absorption, Emission und Streuung des Lichts.

Wenn $\omega' = 0$ ist (dann ist auch $\mathfrak{k}' = 0$), beziehen sich die Gleichungen (1, 3) und (1, 4) auf die Absorption des Lichtquants $h\,\omega$, ist $\omega = 0$ $(\mathfrak{k} = 0)$, so bestimmen diese Gleichungen die Emission des Lichtquants $h\,\omega'$.

Sind jedoch ω und ω' von Null verschieden, so beziehen sich diese Gleichungen auf die Lichtstreuung, wobei das Lichtquant $(h\,\omega,\, h\,\mathfrak{k})$ sich in ein Quant mit anderer Energie $h\,\omega'$ und anderem Impuls $h\mathfrak{k}'$ verwandelt.

Das Gesetz von der Erhaltung der Energie und des Impulses widerspricht in der Form (1, 3) und (1, 4) sowohl der ondulatorischen wie der korpuskularen Vorstellung vom Licht und läßt sich innerhalb der Begriffe der klassischen Physik überhaupt nicht deuten.

Nach der Wellentheorie wird die Energie eines Wellenfeldes nicht durch die Frequenz ω, sondern durch die Amplituden der Wellen bestimmt, die dieses Feld bilden. Andererseits besteht kein so allgemeiner Zusammenhang zwischen Wellenamplitude und Frequenz, der es gestatten würde, die Energie des einzelnen Quants mit der Amplitude der Welle in Verbindung zu setzen. Wir stellen uns nun vor, daß ein Lichtbündel auf eine durchsichtige Platte auftrifft. Dann wird ein Teil des Lichts durch sie hindurchgehen, ein anderer reflektiert werden. Aus der Wellentheorie folgt, daß die Amplituden der einfallenden, hindurchgehenden und reflektierten Wellen verschieden sind. Wollten wir nun auf irgendeine Weise die Energie ε der Quanten mit den Wellenamplituden in Zusammenhang bringen, so kämen wir zum Ergebnis, daß die Quantenenergie dieser drei Strahlenbündel verschieden ist. Aber nach (1, 1) kann die Energie eines Quants nicht verändert werden, ohne zugleich auch die Frequenz zu verändern: Ein Teil der Quanten wäre dann stets anders „gefärbt" als die Ausgangsquanten.

Daher führt unsere Annahme, die Energie des Quants könnte durch die Amplitude bestimmt werden, zum Ergebnis, daß die Farbe des einfallenden, reflektierten und durchgehenden Strahlenbündels verschieden sein muß, was in der Wirklichkeit beim Durchgang durch einen durchsichtigen Körper natürlich nie der Fall ist.

Unhaltbar ist auch die Annahme, das Lichtquant stelle eine Partikel dar, die sich irgendwo im Raum gewissermaßen als „Schwimmer" auf der Welle befindet.

Das Lichtquant ist seiner Definition nach (Gleichungen (1, 1) und (1, 2)) mit einer monochromatischen ebenen Welle verbunden. Eine solche Welle stellt einen rein periodischen Prozeß dar, unendlich sowohl im Raum wie in der Zeit. Die Annahme, das Quant befände sich irgendwo, widerspricht der vollkommenen Periodizität der Welle; eine irgendwie deformierte sinusförmige Welle ist keine sinusförmige Welle mehr, sondern eine Gesamtheit verschiedener sinusförmiger Wellen.

Wenn wir also die Erhaltungsgesetze (1, 3) und (1, 4) annehmen, müssen wir die Unzulänglichkeit der klassischen Begriffe für die Wiedergabe von Erscheinungen der Atomwelt zugeben. Das Licht ist von zwiespältiger Natur und besitzt sowohl Wellen- als auch Korpuskulareigenschaften. Die gegenwärtige Quantentheorie des elektromagnetischen Feldes gestattet es, beide Aspekte zu berücksichtigen, jedoch überschreiten entsprechende Ausführungen den Rahmen dieses Buches, das die nichtrelativistische Mechanik von Mikroteilchen behandelt.

§ 2. Die experimentelle Prüfung des Energie- und Impulssatzes für Lichtquanten

Wie Einstein gezeigt hat, ermöglicht das Erhaltungsgesetz (1, 3) die Deutung der vom klassischen Standpunkt aus rätselhaften Gesetzmäßigkeiten des photoelektrischen Effekts. Das Wesen dieses Effekts besteht darin, daß Metalle unter dem Einfluß des auf ihre Oberfläche fallenden Lichts Elektronen aussenden.[1])

Die hier beobachteten Gesetzmäßigkeiten schließen eine klassische Deutung aus. Der Versuch zeigt, daß die Geschwindigkeit der Photoelektronen ausschließlich von der Lichtfrequenz ω (für ein bestimmtes Metall), nicht aber von der Intensität des einfallenden Lichts abhängt. Die letztere bestimmt nur die Zahl der Elektronen, die vom Metall in der Zeiteinheit abgegeben werden.

Wie klug das Modell dieser Erscheinung auch ausgedacht sein mag, der Geschwindigkeitszuwachs des Elektrons muß nach der Newtonschen Gleichung der wirkenden Kraft proportional bleiben. Letztere ist gleich dem Produkt aus der Ladung e des Elektrons und der Feldstärke $\mathfrak{E}$ der Lichtwelle (die Wirkung des Magnetfeldes der Welle kann vernachlässigt werden). Somit muß die dem Elektron erteilte Geschwindigkeit proportional $\mathfrak{E}$ und die Energie proportional $\mathfrak{E}^2$ sein, d.h. proportional der Lichtintensität, was in Wirklichkeit nicht beobachtet wird. Joffe und Dobronrawow[2]) haben gezeigt, daß der Photoeffekt auch bei schwachen Intensitäten zu beobachten ist, wobei festgestellt wurde, daß die Elektronen vom Metall nach statistischen Gesetzen emittiert werden, so daß nur die mittlere Zahl der Elektronen der Intensität des einfallenden Strahlenbündels proportional ist. Besonders wich-

[1]) Die Gesetze des Photoeffektes wurden zuerst von Stoletow, Hallwachs, Righi u. a. erforscht.

[2]) s. [57].

tig waren die Versuchsergebnisse MILLIKANS, der genau nachwies, daß die Energie der im Photoeffekt ausgestrahlten Elektronen allein durch die Lichtfrequenz, nicht aber durch die Lichtintensität bestimmt wird.

Dieses Ergebnis wird verständlich, wenn man auf den Photoeffekt das Gesetz der Erhaltung der Energie (1, 3) anwendet. Nehmen wir an, daß auf die Metalloberfläche monochromatisches Licht von der Frequenz ω fällt. Da für die Ablösung der Elektronen vom Metall eine gewisse Arbeit aufgewandt werden muß, die wir mit χ bezeichnen wollen (man nennt sie die Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Metall), so muß die ursprüngliche Energie des Elektrons im Metall gleich $-\chi$ sein. Das Lichtquant wird beim Photoeffekt vollständig absorbiert, d. h. $h\omega' = 0$. Die Energie E des Elektrons nach der Absorption des Lichtquants ist aber gleich $\frac{m_0 v^2}{2}$, wo m_0 die Masse des Elektrons und v seine Geschwindigkeit nach dem Austritt aus dem Metall bedeuten. Somit erhält die Gleichung (1, 3) in diesem Fall die Form[1])

$$h\omega - \chi = \frac{m_0 v^2}{2}. \qquad (2, 1)$$

Das ist die bekannte EINSTEINsche Gleichung für den Photoeffekt.

Dieser Gleichung zufolge nimmt die Energie $\frac{m_0 v^2}{2}$ des Photoelektrons linear mit der Lichtfrequenz ω zu. Mißt man die Energie des Elektrons durch ein Bremspotential V so, daß $eV = \frac{m_0 v^2}{2}$ ist (wie es MILLIKAN getan hat), dann muß die Steigung der Geraden im System (V, ω) durch die Größe $\frac{h}{e}$ bestimmt werden. Ermittelt man experimentell die Steigung, so kann man h bei bekanntem Wert e für die Ladung berechnen. MILLIKAN zeigte, daß man hier zum gleichen Wert von h gelangt, wie er aus der Theorie der schwarzen Strahlung ermittelt wurde. Dadurch wurde die Richtigkeit der Gleichung (1, 3) für den Photoeffekt bewiesen.

Gegenwärtig stellt die EINSTEINsche Gleichung eine der Hauptgleichungen dar, die der Theorie der Elektronengeräte zugrunde liegen.[2])

Der Zusammenhang zwischen den Gleichungen (1, 3) und (1, 4) wurde von COMPTON experimentell begründet, der die Abhängigkeit der Frequenz gestreuter RÖNTGENstrahlen vom Streuwinkel untersuchte. Als Streusubstanzen wählte COMPTON solche, in denen die Elektronen nur schwach an das Atom gebunden sind (Paraffin, Graphit). Da die Energie des RÖNTGENquants groß ist, kann bei der Berechnung die Energie des Elektrons im Atom (zum mindesten in den äußeren Atomhüllen) vernachlässigt und können die Elektronen als freie, zu Anfang ruhende Teilchen betrachtet werden. Wir wollen dementsprechend die primäre Energie E des Elektrons und seinen Impuls $\mathfrak{p}$ als Null annehmen.

---

[1]) Die Gleichung (1, 4) ist in diesem Fall ohne Bedeutung, da sie bloß behauptet, daß der Impuls des Lichtquants vollständig dem ganzen Metallstück übermittelt wird.

[2]) Näheres über die Versuche von MILLIKAN vgl. [28], [57], [40] u. [51].

Nach dem Stoß mit dem RÖNTGENquant kann die Energie des Elektrons sehr groß werden. Wir wenden daher die Formeln der Relativitätstheorie an, die die Abhängigkeit der Masse eines Teilchens von seiner Geschwindigkeit berücksichtigen. Nach der Relativitätstheorie ist die kinetische Energie eines Elektrons, das sich mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ bewegt,

$$E' = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - m_0 c^2, \tag{2, 2}$$

wobei m_0 die Ruhemasse und c die Lichtgeschwindigkeit bedeuten, und entsprechend gilt für seinen Impuls

$$\mathfrak{p}' = \frac{m_0 \mathfrak{v}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \tag{2, 3}$$

Setzen wir diese Werte in (1, 3) und (1, 4) ein und berücksichtigen, daß $E = 0$, $\mathfrak{p} = 0$ sind, so erhalten wir

$$h\,\omega = h\,\omega' + m_0 c^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1\right], \tag{2, 4}$$

$$h\mathfrak{k} = h\mathfrak{k}' + \frac{m_0 \mathfrak{v}}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad \beta = \frac{v}{c}. \tag{2, 4'}$$

Hierin bedeuten ω und $\mathfrak{k}$ die Frequenz und den Wellenvektor der einfallenden Strahlung, ω' und $\mathfrak{k}'$ die entsprechenden Größen für die gestreute Strahlung.

Aus der ersten Gleichung folgt unmittelbar, daß $\omega > \omega'$ ist. Die gestreute Strahlung muß folglich eine größere Wellenlänge besitzen als die einfallende. Diese Schlußfolgerung wird durch die Versuche COMPTONS bestätigt, während nach der klassischen Theorie die Frequenz des gestreuten Lichts der des einfallenden gleich sein müßte (RAYLEIGHsche Streuung).

Aus den Gleichungen (2, 4) und (2, 4') läßt sich ein wichtiger Schluß ziehen: Das freie Elektron kann das Licht nicht absorbieren, sondern nur streuen. Die völlige Absorption würde bedeuten, daß $\omega' = 0$ und $k' = 0$ sind. Daraus folgt, daß $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{v}$ gleichgerichtet sind. Daher kann (2, 4') auch in skalarer Form dargestellt werden:

$$h k = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \beta^2}}.$$

Kombinieren wir diese Gleichung mit der Gleichung (2, 4), so finden wir, daß für die Absorption

$$\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

ist, daher $\beta = 0$ und demzufolge auch $k = 0$ sind. Damit ist die Unmöglichkeit einer Absorption bewiesen.

Der von uns vorher untersuchte Photoeffekt, bei dem das Quant völlig absorbiert wird, ist nur deshalb möglich, weil das Elektron im Metall gebunden ist, was sich darin ausdrückt, daß die Arbeit χ für seine Ablösung aufgewendet werden muß. Der Impuls kann auf das Metall übertragen werden.

Um die Gleichungen (2,4) nachprüfen zu können, mußte COMPTON aus ihnen ermitteln, wie die Frequenz ω' des gestreuten Lichts vom Streuwinkel θ abhängt. In Abb. 1 stellt die Gerade OA die Fortpflanzungsrichtung des ursprünglichen RÖNTGENstrahlenbündels dar. Die Richtung OC ist jene, in der die von den Elektronen gestreuten Strahlen beobachtet werden. Das in Abb. 1 konstruierte Parallelogramm stellt den Impuls des einfallenden Quants $h\mathfrak{k}$ als Summe der Impulse $h\mathfrak{k}'$ des gestreuten Quants und $\mathfrak{p}'$ des Elektrons dar. Der Winkel θ ist der Streuwinkel, und α der Winkel zwischen dem Impuls des Primärquants und dem Impuls des gestoßenen Elektrons, des sogenannten „Rückstoßelektrons".

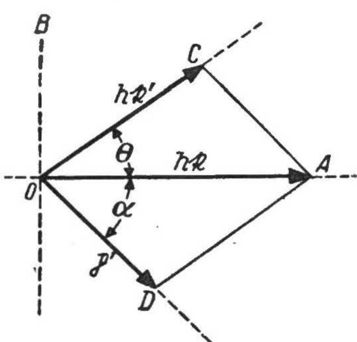


Abb. 1. Das COMPTONsche Parallelogramm

Um den Zusammenhang zwischen dem Winkel θ und der Größe des gestreuten Quants $h\omega'$ zu finden, nehmen wir die Komponenten der zweiten der Gleichungen (2, 4') in Richtung von zwei aufeinander senkrecht stehende Achsen OA und OB. Setzen wir voraus, daß $|\mathfrak{k}| = \frac{\omega}{c}$ und $|\mathfrak{k}'| = \frac{\omega'}{c}$ sind, so erhalten wir

$$\frac{h\omega}{c} = \frac{h\omega'}{c}\cos\theta + \frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}}\cos\alpha,$$

$$0 = \frac{h\omega'}{c}\sin\theta - \frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}}\sin\alpha.$$

Eliminieren wir aus diesen Gleichungen durch einfache algebraische Rechnungen β und den Winkel α, so erhalten wir

$$\omega - \omega' = \frac{2h}{m_0 c^2}\,\omega\,\omega'\sin^2\frac{\theta}{2}.$$

Ersetzen wir hierin ω durch $\frac{2\pi c}{\lambda}$ und ω' durch $\frac{2\pi c}{\lambda'}$, so finden wir leicht für die Änderung der Wellenlänge

$$\Delta\lambda = \frac{4\pi h}{m_0 c}\sin^2\frac{\theta}{2}. \tag{2, 5}$$

Diese Formel wurde erstmalig von COMPTON gefunden. Durch Variation des Winkels, unter dem die Streuung beobachtet wurde, und Messung der Änderung $\Delta\lambda$ der Wellenlänge sowie Vergleich der Versuchsergebnisse mit der Voraussage der Theorie gemäß Formel (2, 5) gelangten COMPTON und WU zur vollständigen Übereinstimmung mit der Theorie.[1])

Die Versuche COMPTONs beweisen die Richtigkeit der Annahme, daß das Lichtquant einen Impuls besitzt, dessen Größe durch die Formel (1, 2) bestimmt wird.

---

[1]) Näheres über die Versuche vgl. TARTAKOWSKI [57].

Wir bemerken noch, daß Aufnahmen, die in der WILSONkammer erhalten wurden, in manchen Fällen gestatten, die Flugrichtung des beim COMPTON-effekt gestreuten Quants sowie die Bahn und die Energie des Rückstoßelektrons zu ermitteln und damit gewissermaßen durch direkte Beobachtung die Zusammensetzung der Impulse des Elektrons und des Lichtquants zu beobachten, wie wir sie in Abb. 1 dargestellt haben.[1])

Die in der Formel (2,5) auftretende Länge $\Lambda = \frac{h}{m_0 c} = 3{,}9 \cdot 10^{-10}$ cm wird als COMPTONwellenlänge bezeichnet. Sie besitzt fundamentale Bedeutung in der relativistischen Theorie des Elektrons und stellt einen der Maßstäbe dar, die der Mikrowelt eigen sind. Kennt man $\Delta\lambda$, so kann man h berechnen, so daß der COMPTONeffekt eine weitere Methode zur Ermittlung von h darstellt. *Erscheinungen, in denen die Konstante h eine wesentliche Rolle spielt, nennt man Quantenerscheinungen.* Eine jede von ihnen kann zur Ermittlung der Konstanten h dienen.

Wie zu erwarten war, kann eine Quantenerscheinung nicht klassisch gedeutet werden. Nach der klassischen Theorie, die einen kontinuierlichen Energieaustausch zwischen Feld und Mikrosystemen voraussetzt, wäre $h = 0$, und es könnte kein Frequenzwechsel bei der Lichtstreuung an einem freien Elektron eintreten [$\Delta\lambda$ ist proportional h, vgl. (2, 5)]. Zu diesem Ergebnis führte die direkte Berechnung auf Grund der klassischen Theorie. Unter dem Einfluß eines Wechselfeldes mit der Frequenz ω vollführt das Elektron eine erzwungene Schwingung mit gleicher Frequenz. Dadurch entstehen Schwingungen der Ladung e mit der Frequenz ω. Solche Schwingungen erzeugen (infolge der Linearität der Feldgleichungen) ein Wechselfeld mit der gleichen Frequenz. Die gestreute Strahlung sollte demnach die gleiche Frequenz wie die einfallende besitzen.

§ 3. Der Atomismus

Wir begegnen in der Mikrowelt einer Anzahl einfachster Teilchen oder, wie man zu sagen pflegt, Elementarteilchen. Auf Grund von Untersuchungen der kosmischen Strahlung und mit künstlich beschleunigten Teilchen hoher Energien hat sich die Anzahl der bekannten Elementarteilchen in den letzten Jahren wesentlich vergrößert. Die nachfolgende Tabelle zeigt die charakteristischen Eigenschaften dieser Teilchen.[2])

Die Masse, die Ladung und andere Eigenschaften sämtlicher Elementarteilchen der gleichen Gattung sind gleich und keinen Veränderungen unterworfen. Die einzigen Veränderungen von Elementarteilchen, die in der Physik

[1]) Vgl. TARTAKOWSKI, P.S.: a. a. O.

[2]) Wie man der Tabelle entnimmt, gibt es unter den charakteristischen Größen von Mikroteilchen solche (Spin σ, Isospin T, Strangeness S), die für Makroteilchen nicht charakteristisch sind. Diese Größen werden in den §§ 58, 59, 131 und 136 genauer behandelt. Über die neuen Teilchen vgl. das Buch von M. A. MARKOW, Hyperonen und K-Mesonen, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1960.

Tabelle der Elementarteilchen

Bezeichnung	Symbol	Masse m	Ladung e	Spin σ	Isospin T	T_3	Strangeness S	Lebensdauer [s]
Photon	γ	0	0	1	—	—	—	∞
Neutrino	$\nu\ (\tilde{})$	0	0	$^1/_2$	—	—	—	∞
Elektron	$e\ (\tilde{})$	1	—1	$^1/_2$	—	—	—	∞
μ-Meson	$\mu\ (\tilde{})$	206,7	—1	$^1/_2$	—	—	—	$2{,}22 \cdot 10^{-6}$
π-Meson	π^+	273,3	+1	0	1	+1	—	$2{,}56 \cdot 10^{-8}$
	π^0	264,3	0	0	1	0	—	$\approx 10^{-16}$
	π^-	273,3	—1	0	1	—1	—	$2{,}56 \cdot 10^{-8}$
K-Meson	$K^-\ (\tilde{K}^-)$	966	—1	0	$^1/_2$	$^1/_2$	1	$\approx 10^{-8}$
	$K^0\ (\tilde{K}^0)$	973	0	0	$^1/_2$	$-^1/_2$	1	$\approx 10^{-10}$
Nukleon	$p\ (\tilde{p})$	1836,1	+1	$^1/_2$	$^1/_2$	$^1/_2$	0	∞
	$n\ (\tilde{n})$	1838,6	0	$^1/_2$	$^1/_2$	$-^1/_2$	0	$1{,}04 \cdot 10^3$
Λ-Hyperon	$\Lambda^0\ (\tilde{\Lambda}^0)$	2181	0	$^1/_2$	0	0	—1	$2{,}77 \cdot 10^{-10}$
Σ-Hyperon	$\Sigma^+\ (\tilde{\Sigma}^+)$	2327	+1	$^1/_2$	1	1	—1	$0{,}78 \cdot 10^{-10}$
	$\Sigma^0\ (\tilde{\Sigma}^0)$	2340	0	$^1/_2$	1	0	—1	$< 10^{-10}$
	$\Sigma^-\ (\tilde{\Sigma}^-)$	2340	—1	$^1/_2$	1	—1	—1	$1{,}58 \cdot 10^{-10}$
Kaskadenhyperon	Ξ^-	2585	—1	$^1/_2$	$^1/_2$	$-^1/_2$	—2	$\approx 10^{-10}$
	Ξ^0	2585	0	$^1/_2$	$^1/_2$	$+^1/_2$	—2	

In der Tabelle sind nur die Daten für Teilchen angegeben. Beobachtete Antiteilchen sind mit einer Schlangenlinie (~) gekennzeichnet. Das $\tilde{\Sigma}^-$-Hyperon wurde im Vereinigten Institut für Kernforschung, Dubna, entdeckt.

der Gegenwart bekannt sind, bestehen in der Umwandlung einer Teilchenart in eine andere.

Dabei werden die Teilchen entweder vernichtet oder sie entstehen als Ganzes wieder neu.

Dies bedeutet nicht, daß „Elementarteilchen“ keine Struktur haben[1]), es bedeutet nur, daß Elementarteilchen für einen großen Bereich von Erscheinungen als strukturlose Objekte betrachtet werden können, die eine Anzahl fundamentaler Eigenschaften, wie Masse, Ladung, Spin usw. besitzen.

In unserem Lehrgang, der sich mit der nichtrelativistischen Quantenmechanik befaßt, haben wir nur mit solchen Vorgängen zu tun, bei denen die Änderung der Teilchenenergie weitaus kleiner als ihre Ruheenergie $E_0 = m_0c^2$ ist; Vorgänge, bei denen es zu Umwandlungen von Elementarteilchen kommt, fallen aus dem Rahmen der nichtrelativistischen Mechanik.[2])

Der Atomismus, der für die Mikrowelt kennzeichnend ist und ihr wichtigstes Charakteristikum darstellt, wird durch die Existenz der Elementarteilchen noch nicht erschöpft. Auch die zusammengesetzten, aus Elementarteilchen gebildeten Korpuskeln (z. B. Moleküle, Atome, Atomkerne) besitzen atomistische Eigenschaften.

Diese atomistischen Eigenschaften sind durch zwei Umstände bedingt. Erstens: *Jede Art zusammengesetzter Korpuskel wird aus völlig eindeutig bestimmten Elementarteilchen gebildet* (z. B. das Wasserstoffatom aus einem Proton und einem Elektron; der Urankern 238 aus 92 Protonen und 146 Neutronen usw.). Zweitens: *Die inneren Zustände der zusammengesetzten Korpuskel sind diskontinuierlich*: Für jede bestimmte Korpuskel besteht eine eigene Aufeinanderfolge genau bestimmter möglicher Zustände, deren jeder vom anderen durch sprunghafte Veränderungen getrennt ist. Infolgedessen vermag bei weitem nicht jede Einwirkung ein zusammengesetztes System z. B. aus dem Zustand der geringsten Energie, dem sogenannten Grundzustand, in den nächsten, „angeregten“, überzuführen.

Ist die Energie der äußeren Einwirkung unzureichend, um den Übergang eines Systems aus dem Grundzustand in einen angeregten herbeizuführen, so wird sich das System nach Aufhören der äußeren Einwirkung im gleichen Zustand befinden, den es vor Beginn der Einwirkung hatte (im „Grundzustand“). Deswegen bleiben Atomsysteme, die einer äußeren Einwirkung unterworfen werden, weitgehend im gleichen Zustand, den sie vor der Einwirkung besaßen, oder sie gehen sprunghaft in neue, eindeutig bestimmte Zustände über. Gerade dieses Sprunghafte der Zustandsänderung komplizierter Atomsysteme war jene physikalische (allerdings nicht klar erkannte) Ursache, die die Chemiker zur Vorstellung von der Unteilbarkeit der Atome

[1]) Das Vorhandensein einer Struktur ist kürzlich für Proton und Neutron aufgezeigt worden (siehe die zusammenfassende Darstellung von D. Blochinzew, B. Barbaschow und W. Baraschenkow in Usp. fiz. Nauk XVIII (1959) 417).

[2]) Die Photonen und das Neutrino besitzen die Ruhemasse $m_0 = 0$. Sie sind daher unter jeder Energieeinwirkung relativistische Teilchen und können in der nichtrelativistischen Quantenmechanik nicht behandelt werden. — Näheres über die Grenzen der Quantenmechanik vgl. § 128.

führte und es den Physikern ermöglichte, die Atome in der kinetischen Theorie als unveränderliche materielle Punkte zu betrachten. Diese Unveränderlichkeit und Unteilbarkeit bleiben nur bis zu dem Augenblick erhalten, wo die äußeren Einwirkungen eine Intensität erreichen, die den Übergang der zusammengesetzten Korpuskeln in den nächst höheren Zustand zuläßt.

Infolge der Identität der Merkmale der elementaren Teilchen und der Diskontinuität der Zustände der zusammengesetzten weisen die Partikel der Mikrowelt kein individuelles „Gesicht" auf. Die Ereignisse, die mit einem Elektron oder Wasserstoffatom vor sich gegangen sind, finden in ihren charakteristischen Kennzeichen keinen Ausdruck.

Anders verhält sich ein makroskopisches System, dem mehr oder weniger seine Vorgeschichte aufgeprägt ist, und zwar um so stärker, je komplizierter das System ist.

Die Diskontinuität, die den Mikrosystemen eigen ist, läßt sich durch das Experiment nachweisen. FRANCK und HERTZ ließen einen Elektronenstrom, d. h. einen elektrischen Strom durch Quecksilberdämpfe hindurchtreten. Es stellte sich heraus, daß der durchfließende Strom in Abhängigkeit von der Elektronenenergie Maxima und Minima aufweist, wie sie in Abb. 2 veranschaulicht sind.

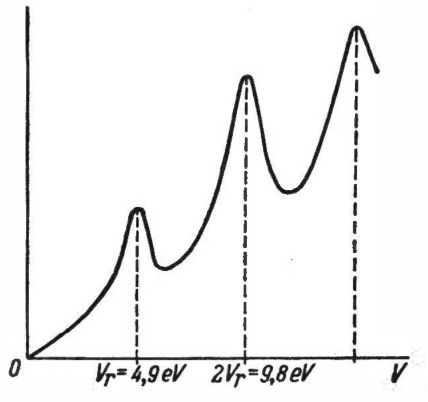


Abb. 2
Die Ergebnisse der Versuche von FRANCK und HERTZ

Anfangs, solange die Energie der Elektronen 4,9 eV nicht übersteigt, passiert das Elektronenbündel den Quecksilberdampf ohne Energieverlust (in Wirklichkeit tritt beim Zusammenstoß des Elektrons mit einem Quecksilberatom als Ganzem ein gewisser Energieaustausch ein. Da aber die Masse des Quecksilberatoms die des Elektrons um ein vielfaches übersteigt und der Stoß elastisch erfolgt, kann dieser Energieaustausch vernachlässigt werden), und der Strom nimmt daher mit steigender Spannung zu. Aber sobald die Energie von 4,9 eV erreicht ist, fällt der Strom, weil die Elektronen beim Zusammenstoß mit den Quecksilberatomen Energie zu verlieren beginnen, wobei sie deren inneren Zustand verändern.

Damit wird die Diskontinuität der möglichen Werte der inneren Energie des Quecksilberatoms bewiesen: *Die Energie jenes Zustandes des Quecksilberatoms, der dem Grundzustand am nächsten liegt*, besitzt einen um 4,9 eV höheren Wert.[1])

STERN und GERLACH gelang der Nachweis, daß auch der Drehimpuls der Atome ähnlich der Energie nur einzelner diskreter Werte fähig ist. STERN und GERLACH maßen das magnetische Moment der Atome. Dieses magne-

---

[1]) Näheres über die Versuche von FRANCK und HERTZ vgl. [51].

tische Moment wird durch inneratomare Ströme bedingt, und da letztere durch die Bewegung der Elektronen hervorgerufen werden, besteht zwischen dem magnetischen Moment des Atoms und dem Drehimpuls ein Zusammenhang (siehe die §§ 53 und 63).

Die Versuche von STERN und GERLACH bestanden darin, daß sie einen engen Atomstrahl durch ein stark inhomogenes Magnetfeld treten ließen. Besitzt das Atom das magnetische Moment $\mathfrak{M}$, so hat es in einem Magnetfeld der Größe $\mathfrak{H}$ eine potentielle Energie

$$U = -\mathfrak{M}\mathfrak{H} = -MH\cos\alpha,$$

wobei α den Winkel zwischen der Richtung des Magnetfeldes und der des magnetischen Moments des Atoms bedeutet. Die Kraft, die auf das Atom von dem ungleichförmigen Magnetfeld (das sich längs der z-Achse ändert) ausgeübt wird, ist

$$F = -\frac{\partial U}{\partial z} = M\frac{\partial H}{\partial z}\cos\alpha.$$

Der Gradient des Feldes ist senkrecht zum Atomstrahl gerichtet. Folglich ruft die Kraft F eine Ablenkung der Atome aus der ursprünglichen Bewegungsrichtung hervor. Wären alle Einstellungen des magnetischen Moments des Atoms (d. h. beliebige α) in bezug auf das Magnetfeld möglich, wie es aus den klassischen Vorstellungen folgt, dann würde die Kraft F alle Werte zwischen $-M\frac{\partial H}{\partial z}$ und $+M\frac{\partial H}{\partial z}$ annehmen. Die einzelnen Atome würden verschieden abgelenkt werden, und beim Auftreffen des Atomstrahls auf den Bildschirm erhielten wir eine verschwommene Abbildung des Spalts, durch den der Atomstrahl getreten ist. In Wirklichkeit erhalten wir aber zwei scharfe Abbildungen des Spalts. Dieses Versuchsergebnis zeigt, daß nur zwei diskrete Orientierungen des magnetischen Moments des Atoms möglich sind: $\cos\alpha = \pm 1$.

Ferner zeigt die Berechnung, daß die Größe der Ablenkung des Atomstrahls dem Wert des magnetischen Moments $\mathfrak{M}$ des Atoms entspricht, das gleich

$$\mathfrak{M}_B = \frac{eh}{2\mu c} = 9\cdot 10^{-21}\ \mathrm{cgs}$$

ist, worin e die Ladung des Elektrons, μ seine Ruhemasse und c die Lichtgeschwindigkeit bedeuten. Dieser Wert, der erstmalig von N. BOHR auf Grund der elementaren Quantentheorie gefunden wurde, heißt das BOHRsche Magneton. Er stellt gewissermaßen das Quant des magnetischen Moments dar.

Die von STERN und GERLACH entdeckte Erscheinung nennt man *räumliche Quantelung*, da es sich hier um die diskreten Orientierungen des magnetischen Moments in bezug auf ein Magnetfeld handelt. Auf Grund des erwähnten Zusammenhangs zwischen Drehimpuls und magnetischem Moment kann gesagt werden, daß die Versuche von STERN und GERLACH auch die Diskontinuität der möglichen Werte des Drehimpulses beweisen.

Wir werden später (Kap. X) zeigen, daß das von STERN und GERLACH beobachtete magnetische Moment des Atoms nicht (wie das ursprünglich angenommen wurde) durch die Umlaufbewegung des Elektrons verursacht, sondern eine Folge des eigenen magnetischen Moments ist, das das Elektron selbst besitzt.[1])

Von dem uns im Augenblick interessierenden allgemeinen Gesichtspunkt aus können wir sagen, die Versuche von STERN und GERLACH zeigen, daß das magnetische Moment des Atoms als Ganzes quantenmäßige, diskrete Werte besitzt und somit einen neuen Beweis für die Diskontinuität bringt, die den möglichen Zuständen des Atoms eigen ist.[2])

Wir möchten den Leser noch darauf hinweisen, daß die Diskretheit atomarer Zustände noch in einem ganz anderen Kreis von Erscheinungen von wesentlicher Bedeutung ist. Nach den sehr allgemeinen Grundsätzen der klassischen statistischen Mechanik beträgt die mittlere Energie, die auf einen Freiheitsgrad eines Systems entfällt, das sich bei einer Temperatur T im Gleichgewicht befindet, $\frac{1}{2} \cdot kT$, worin $k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ erg/Grad die BOLTZMANNsche Konstante ist. Aus diesem Grunde besitzen z. B. die einatomigen Gase eine Durchschnittsenergie von $\frac{3}{2} \cdot kT$ pro Atom und eine Wärmekapazität von $\frac{3}{2} \cdot k$ pro Atom. Diese Schlußfolgerung aus der Theorie wird durch die Erfahrung gut bestätigt. Sie enthält jedoch die nicht ausgesprochene Voraussetzung, daß das Atom eine Art von Massenpunkt darstellt, der (entsprechend den drei Koordinaten des Schwerpunkts) drei Freiheitsgrade besitzt.

Es ist aber wohlbekannt, daß z. B. das He-Atom aus drei Teilchen besteht: dem Kern und zwei Elektronen. Wir setzen somit voraus, daß diese Elektronen nicht fähig sind, Energie abzugeben oder zu empfangen, und daher an der Herstellung des Wärmegleichgewichts im Gas nicht teilnehmen. Diese Voraussetzung läßt sich durch die klassische Mechanik nicht begründen, da nach ihr, wenn eine gleichförmige Bewegung mit der Energie E besteht, auch eine solche mit einer Energie, die sich wenig von E unterscheidet, bestehen muß. Das heißt aber, daß die Elektronen der Atome bei den Atomzusammenstößen Energie empfangen und abgeben, d. h. an der Herstellung des Gleichgewichts in der Energieverteilung mitwirken müssen. Vom Standpunkt der Quantentheorie aus kann dagegen das Atom innerhalb weiter Grenzen wirklich als ein mechanisches System angesehen werden, das nur drei Freiheitsgrade besitzt. Denn nach der Quantentheorie ist eine endliche Energie E erforderlich, um das Atom aus seinem Normalzustand in den benachbarten angeregten überzuführen. Ist daher $E \gg \frac{3}{2} \cdot kT$, so werden die Elektronen beim Atomzusammenstoß nicht angeregt, und die Atome werden

[1]) Das bezieht sich auf die ersten Versuche von STERN und GERLACH mit Wasserstoff und Silber im Normalzustand. Im allgemeinen wird das magnetische Moment des Atoms sowohl durch die Bahnbewegung der Elektronen wie durch ihre eigenen magnetischen Momente bedingt.

[2]) Näheres über die Versuche von STERN und GERLACH vgl. [51].

sich als „starre" materielle Punkte verhalten. Die inneren Freiheitsgrade sind dann gewissermaßen „eingefroren".

Seit der Zeit der beschriebenen Arbeiten ist die Zahl der experimentellen Beweise für die Existenz diskreter Zustände atomarer Systeme unübersehbar gewachsen.

Besonders zahlreiches neues Material liefern die Untersuchungen an Atomkernen. Es wurde gezeigt, daß die Atomkerne ebenfalls Systeme diskreter Zustände besitzen. In der Abb. 3 ist die Abhängigkeit der Wirkungsquer-

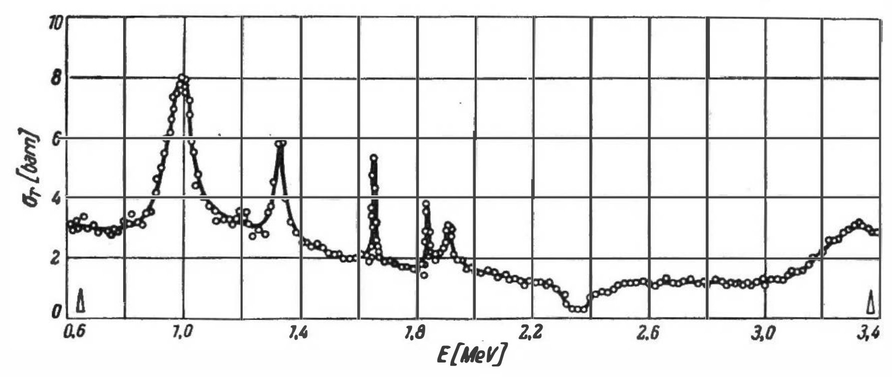


Abb. 3. Resonanzen des Wirkungsquerschnitts von Sauerstoff O_8 gegenüber Neutronen

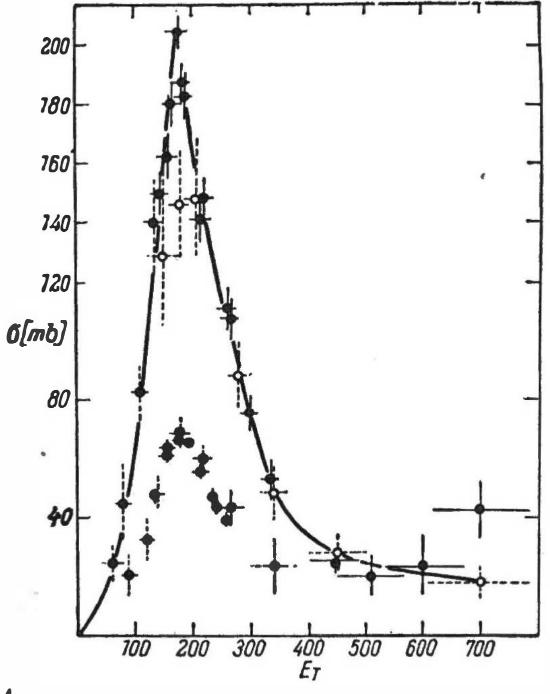


Abb. 4
Totaler Wirkungsquerschnitt für die Streuung von π-Mesonen an Nukleonen. Die Resonanz liegt bei einer Energie des π-Mesons von etwa 200 MeV

schnitte für die Wechselwirkung von Neutronen mit dem Sauerstoffkern als Funktion der Neutronenenergie gezeigt. Die dargestellte Kurve zeigt scharfe Resonanzspitzen bei bestimmten Energien, was auf die Existenz diskreter, energetischer Niveaus im Kerne hinweist.[1])

Gegenwärtig sind auch bei der Wechselwirkung von Elementarteilchen Resonanzerscheinungen bekannt. Solche Resonanzen treten auf bei der Streuung von π-Mesonen an Nukleonen und von γ-Strahlen an Nukleonen[2]) (vgl. Abb. 4)[3]).

Hyperonen zerfallen unter Aussendung von π-Mesonen oder γ-Quanten und wandeln sich zufolge dieser Zerfälle in Nukleonen um. Man kann daher die Hyperonen als bestimmte, diskrete Anregungszustände der Nukleonen betrachten.

§ 4. Die Theorie von N. Bohr

Um die im vorhergehenden Paragraphen untersuchten diskontinuierlichen Eigenschaften von Atomsystemen zu beschreiben, schlug Bohr vor, die klassische Mechanik zu modifizieren, indem man in die Bewegungsgesetze die Planck sche Konstante h einführt. Diese Modifikation bestand darin, daß Bohr annahm, in Atomsystemen würden nicht alle nach der klassischen Mechanik möglichen Bewegungen, sondern nur einige ausgewählte realisiert. Bohr formulierte eine besondere Vorschrift der Auswahl, die wir hier nicht zu behandeln beabsichtigen.[4]) Mit Hilfe dieser Vorschrift gelang es mit Erfolg, die möglichen Energiewerte für das Wasserstoffatom zu finden, aber das Verfahren von Bohr erwies sich als unzureichend für kompliziertere Atomsysteme (z. B. für das He-Atom). In Anwendung auf die atomare Energie bedeutete die Hypothese Bohrs (oder das Bohrsche Postulat, wie man es nannte), daß diese Energie E nur diskontinuierliche Quantenwerte annehmen kann:

$$E = E_1, \quad E_2 \quad \ldots, \quad E_n, \quad \ldots, \quad E_m, \quad \ldots \tag{4, 1}$$

Die moderne Theorie bedarf, wie wir sehen werden, eines solchen Postulats nicht und betrachtet ganz allgemein die Diskretheit der Zustände nicht als unbedingtes Merkmal eines Quantensystems. Trotzdem ist das Bohrsche Postulat auch heute noch richtig, da es als anschauliche Deutung der Versuchstatsachen betrachtet werden kann.

Das Bohrsche Postulat widersprach der klassischen Strahlungstheorie, da nach dieser Theorie ein angeregtes Atom kontinuierlich und daher seine

---

[1]) Siehe Давыдов, А. С.: Теория атомного ядра (Dawydow, A. S.: Theorie des Atomkerns), Moskau 1958; deutsche Übersetzung VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963.

[2]) Siehe den Bericht von V. T. Dshelepow und B. M. Pontecorvo in Usp. fiz. Nauk **XIV** (1958) 15.

[3]) Abb. 4 wurde dem Cern-Bericht 1958, Bd. 1, S. 65 entnommen.

[4]) Die Bohrsche Theorie wird ausführlich in [11] behandelt.

Energie auch zwischen den erlaubten Energieniveaus liegen könnte. Darum nahm BOHR den quantentheoretischen Standpunkt ein (§ 1), wonach die Energie in Portionen – Lichtquanten – ausgestrahlt wird. Verbinden wir den Energiesatz mit dem BOHRschen Postulat von diskreten Zuständen der Atome, so erhalten wir das zuerst von BOHR angegebene Gesetz, das die Frequenzen ω_{mn}, die ein Atom auszusenden oder zu absorbieren vermag (das Atomspektrum), mit den Energieniveaus E_n verbindet, die diesem Atom eigen sind. Und zwar erhalten wir[1])

$$h\,\omega_{mn} = E_m - E_n. \tag{4, 2}$$

Diese Gleichung ist nichts anderes als *das Gesetz von der Erhaltung der Energie bei der Emission und Absorption des Lichts* und stellte in der alten BOHRschen Theorie eines ihrer Postulate dar (die BOHRsche „*Frequenzbedingung*").

Dividieren wir die Gleichung (4, 2) durch die PLANCKsche Konstante, so finden wir, daß die von Quantensystemen absorbierten oder emittierten Frequenzen stets als Differenz zweier Frequenzen dargestellt werden können:

$$\omega_{mn} = \omega_m - \omega_n, \quad \omega_m = \frac{E_m}{h}, \quad \omega_n = \frac{E_n}{h}. \tag{4, 3}$$

Diese Frequenzen werden *Spektralterme* genannt.

Schon lange vor der BOHRschen Theorie wurde von RITZ rein empirisch festgestellt, daß die beobachteten Atomfrequenzen als Termdifferenzen dargestellt werden können (RITZsches „*Kombinationsprinzip*"). Deshalb kann (4, 3) auch als Ausdruck der RITZschen empirischen Regel betrachtet werden.

Im RITZschen Kombinationsprinzip begegnen wir einem weiteren grundsätzlichen Widerspruch zwischen der klassischen Theorie und der Erfahrung. Befindet sich ein Elektron innerhalb eines Atoms, so führt es eine periodische oder quasiperiodische Bewegung aus. Im einfachsten Fall einer eindimensionalen Bewegung kann seine Koordinate $x(t)$ in eine FOURIERreihe entwickelt werden:

$$x(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} x_n \cdot e^{i\omega_n t}, \tag{4, 4}$$

wobei $\omega_n = n\,\omega_1$ ist und ω_1 die Grundtonfrequenz, ω_n die Frequenz des $(n-1)$-ten Obertons darstellt. Die Intensität I_n der Strahlung von der Frequenz ω_n wird durch die Amplitude des $(n-1)$-ten Obertons, d. h. durch die Größe x_n bestimmt (vgl. § 87). Die Frequenzen lassen sich nach der klassischen Theorie in eine Zeile ordnen:

$$\omega = \omega_1, \quad \omega_2, \quad \ldots, \quad \omega_n, \quad \ldots \tag{4, 5}$$

Ebenso können auch die ihnen entsprechenden Intensitäten I_n und Amplituden x_n geordnet werden. Diese sehr allgemeine Schlußfolgerung der klassischen Theorie widerspricht dem RITZschen empirischen Prinzip, da nach

[1]) Für die Absorption setzen wir in (1, 3): $\omega' = 0, E' = E_m, E = E_n < E_m, \omega = \omega_{mn}$, für die Emission $\omega' = \omega_{mn}, E' = E_n, E = E_m, \omega = 0$.

diesem die beim Versuch beobachteten Frequenzen stets durch zwei Zahlen n und m (die Termnummern)[1]) definiert werden, so daß sich nicht die Frequenzen in eine Zeile einordnen lassen, sondern die Terme $\left(\omega_n = \frac{E_n}{h}\right)$, während die Frequenzen ein quadratisches Schema („Matrix") bilden:

$$\omega = \begin{pmatrix} 0 & \omega_{12} & \omega_{13} & \dots & \omega_{1n} & \dots \\ \omega_{21} & 0 & \omega_{23} & \dots & \omega_{2n} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \omega_{m1} & \omega_{m2} & \omega_{m3} & \dots & \omega_{mn} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \qquad (4, 6)$$

In ein ähnliches Schema lassen sich auch die entsprechenden Intensitäten I_{mn} (oder Schwingungsamplituden x_{mn}) einordnen.

Dieser Widerspruch ließe sich überwinden, wollten wir annehmen, daß jede der Frequenzen ω_{mn} einen Grundton darstellt und einem eigenen Freiheitsgrad entspricht. Das Atom würde dann einem Klavier gleichen und jeder Freiheitsgrad einer Taste. Aber dann müßten wir eine große, im Grunde genommen unbegrenzte Zahl von Freiheitsgraden annehmen und würden dadurch den Widerspruch zwischen den Voraussagen der klassischen Mechanik in bezug auf die spezifische Wärme der Atome und den Tatsachen nur noch mehr vertiefen.

Zum Schluß wollen wir noch den Umstand vermerken, daß die Bohrsche Theorie zwar wenigstens im einfachsten Fall des Wasserstoffatoms die Frequenzen ω_{mn}, also das Spektrum dieses Atoms, zu ermitteln gestattet, aber nichts über die Strahlungsintensitäten I_{mn} dieser Frequenzen und die ihnen entsprechenden Absorptionskoeffizienten aussagt. Die Berechnung dieser Intensitäten stellte für die Bohrsche Theorie eine unüberwindliche und prinzipielle Schwierigkeit dar. Es waren nur qualitative Aussagen möglich. Auch die Berechnung komplizierterer Atome als des Wasserstoffatoms führte nach der Bohrschen Theorie zu grundsätzlichen Schwierigkeiten. Diese Schwierigkeiten wurden durch die Quantenmechanik überwunden.[2])

Im Jahre 1927 schlug W. Heisenberg vor, alle Größen, die die inneratomare Bewegung charakterisieren, als Matrizen zu betrachten, ähnlich der

[1]) Besitzt ein System f Freiheitsgrade, so kann es f Grundtöne haben ω_α ($\alpha = 1, 2, \dots, f$) und dann erhält die Frequenz ω_n in der klassischen Theorie den allgemeinen Ausdruck:

$$\omega_n = \sum_{\alpha=1}^{f} n_\alpha \omega_\alpha,$$

in dem n ganze Zahlen sind. Das Bestehen mehrerer Grundtöne ändert nichts am Wesen unserer Behauptung vom Widerspruch zwischen der klassischen Theorie und dem Ritzschen Prinzip; da in diesem Fall jeder Term $\omega_n = \frac{E_n}{h}$ durch eine Zahlengruppe $(n_1, n_2, \dots n_f)$ charakterisiert wird, die emittierten Frequenzen aber durch zwei Zahlengruppen $(n_1, n_2, \dots, n_f)$ und $(m_1, m_2, \dots, m_f)$.

[2]) Über diese Schwierigkeiten vgl. [32].

Matrix (4, 6). Zufolge dieses neuen Gesichtspunktes sollen die Koordinaten des Elektrons und sein Impuls als Matrizen (x_{mn}) und (p_{mn}) dargestellt werden. Auf diesem Wege fand HEISENBERG die berühmte „Unbestimmtheitsrelation" (siehe § 15) und erhielt richtige Werte für die Terme der einfachsten Quantensysteme. Seine Mechanik wurde „Matrizenmechanik" genannt und bald mit der anderen Richtung, der „Wellenmechanik" von DE BROGLIE und E. SCHRÖDINGER, verschmolzen.

§ 5. Die elementare Quantentheorie der Strahlung

Die elementare Strahlungstheorie auf Grund quantentheoretischer Vorstellungen wurde von EINSTEIN geschaffen. Sie weist einen bis zu einem gewissen Grade phänomenologischen Charakter auf.[1]) Trotzdem gestattet sie, gestützt auf die moderne Quantenmechanik, die Frage der Intensitäten der Emission und Absorption des Lichts zu lösen.

Abb. 5. Die Bestimmungsstücke der Strahlung: Fortpflanzungsrichtung (Winkel $d\Omega$), Frequenz ω sowie zwei unabhängige Polarisationsrichtungen $\mathfrak{e}_1$ und $\mathfrak{e}_2$

Vom quantentheoretischen Standpunkt aus wird die Intensität der Emission und Absorption einer elektromagnetischen Strahlung durch die Wahrscheinlichkeit des Übergangs des Atoms von einem Zustand in einen anderen bestimmt. Die Beantwortung der Frage nach der Intensität läuft auf die Berechnung dieser Wahrscheinlichkeit hinaus.

Wir wollen zwei Zustände irgendeines Systems, z. B. eines Atoms betrachten. Den einen wollen wir mit dem Buchstaben m, den anderen mit n bezeichnen. Die Energie des ersten Zustandes sei E_m, die des zweiten E_n. Wir nehmen an, daß $E_m > E_n$, so daß der Zustand m einem höheren Energieniveau E_m entspricht als der Zustand n, der zum Energieniveau E_n gehört.

Der Versuch zeigt, daß das System von selbst vom höheren Zustand m in den niedrigeren n übergehen kann, wobei es das Lichtquant $h\omega = E_m - E_n$ mit der Frequenz $\omega = \frac{E_m - E_n}{h}$ ausstrahlt, das außerdem eine bestimmte Polarisation besitzt und sich innerhalb eines Raumwinkels $d\Omega$ fortpflanzt (Abb. 5). Für eine bestimmte Fortpflanzungsrichtung können wir jede beliebige Polarisation als die Summe zweier unabhängiger Polarisationen $\mathfrak{e}_1$ und $\mathfrak{e}_2$ darstellen, die senkrecht aufeinander stehen. Beim Übergang $E_m \to E_n$ kann ein Lichtquant entweder mit der Polarisation $\mathfrak{e}_1$ oder $\mathfrak{e}_2$ ausgestrahlt werden. Wir werden die Polarisation durch den Index α bezeichnen ($\alpha = 1, 2$).

[1]) EINSTEINS Voraussetzungen erhalten ihre völlige Bestätigung in der modernen Quantenelektrodynamik, vgl. [30].

Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs $m \to n$ pro Sekunde mit der Ausstrahlung eines Quants von der Frequenz $\omega = \frac{E_m - E_n}{h}$ innerhalb des Raumwinkels $d\Omega$ und der Polarisation α bezeichnen wir mit

$$dW'_e = a^n_{m\alpha}\, d\Omega. \tag{5, 1}$$

Diese Wahrscheinlichkeit nennt man die Wahrscheinlichkeit des ‚*spontanen*' (aus sich heraus erfolgenden) Übergangs. Der Möglichkeit eines solchen Übergangs entspricht in der klassischen Theorie die Strahlung eines angeregten Oszillators.

Ist eine das Atom umgebende Strahlung vorhanden, so wirkt sie auf dieses in zweierlei Hinsicht ein. Erstens kann diese Strahlung absorbiert werden, wobei das Atom vom niedrigeren Zustand n in den höheren m übergeht. Die Wahrscheinlichkeit dieses Übergangs pro Sekunde bezeichnen wir mit $d\,W_a$. Zweitens kann, wenn sich das Atom im angeregten Zustand befindet, die äußere Strahlung den Übergang des Atoms in den niedrigeren Zustand n bewirken, und zwar so, daß die Wahrscheinlichkeit der Ausstrahlung sich um eine gewisse Größe $d\,W''_e$ erhöht. Diese zusätzliche Wahrscheinlichkeit werden wir als die Wahrscheinlichkeit des *induzierten* (oder *erzwungenen*) Übergangs[1]) bezeichnen. Beide Arten der Übergänge haben ihre Analogie in der klassischen Theorie: Ein Oszillator, der sich unter dem Einfluß einer äußeren Strahlung befindet, kann sowohl Energie absorbieren wie emittieren, je nach der Beziehung zwischen der Phase seiner Schwingung und der Phase der Lichtwelle.

Nach dem Gesagten ist die Gesamtwahrscheinlichkeit der Ausstrahlung

$$d\,W_e = d\,W'_e + d\,W''_e.$$

Die Wahrscheinlichkeit der Absorption $d\,W_a$ und die Wahrscheinlichkeit der induzierten Strahlung $d\,W''_e$ sind nach Einsteins Annahme proportional der Zahl der Lichtquanten der gleichen Sorte, von deren Absorption und Emission die Rede ist. Wir wollen diese Zahl bestimmen.

Im allgemeinen braucht die Strahlung nicht monochromatisch zu sein und kann verschiedene Fortpflanzungsrichtungen und verschiedene Polarisation besitzen. Zur Charakterisierung der Strahlung führen wir die Größe $\varrho_\alpha(\omega, \Omega)\, d\omega\, d\Omega$ ein, die die Energie der Strahlung innerhalb des Fortpflanzungsraumwinkels $d\Omega$ mit der Polarisation α und der Frequenz, die zwischen den Grenzen ω, $\omega + d\,\omega$ liegt, angibt. Da die Energie eines Quants gleich $h\,\omega$ ist, so ist die Zahl der Lichtquanten pro cm³, deren Frequenz im Bereich ω, $\omega + d\,\omega$ liegt, die sich im Raumwinkel $d\Omega$ fortpflanzen und die Polarisation α besitzen, gleich

$$\frac{\varrho_\alpha(\omega, \Omega)\, d\,\omega\, d\Omega}{h\,\omega}.$$

[1]) Auf der Ausnutzung der induzierten Strahlung beruhen die Molekularverstärker (MASER).

Auf Grund der Bemerkung über die Proportionalität zwischen der Quantenzahl und den Wahrscheinlichkeiten der Absorption und der induzierten Strahlung können wir ansetzen:

$$d W_a = b^m_{n\alpha} \varrho_\alpha(\omega, \Omega) \, d\Omega, \tag{5, 2}$$

$$d W''_e = b^n_{m\alpha} \varrho_\alpha(\omega, \Omega) \, d\Omega. \tag{5, 3}$$

Die Größen $a^n_{m\alpha}$, $b^m_{n\alpha}$, $b^n_{m\alpha}$ bezeichnen wir als die EINSTEINschen *Übergangskoeffizienten.* Sie hängen lediglich von der Art der Systeme ab, die das Licht absorbieren oder emittieren, und können mit Hilfe der Methoden der Quantenmechanik berechnet werden (vgl. § 88). Es lassen sich jedoch auch einige allgemeine Schlußfolgerungen über die Eigenschaften dieser Koeffizienten ziehen, ohne sie zu berechnen.

Betrachten wir die Bedingungen, unter denen das Gleichgewicht zwischen Emission und Absorption zustande kommt. Die Zahl der Atome, die sich im angeregten Zustand m befinden, sei n_m und die Zahl der im unteren Zustand befindlichen Atome n_n. Dann wird die Zahl der Lichtquanten, die während einer Sekunde bei den Übergängen $m \to n$ ausgestrahlt werden, gleich

$$n_m(d W'_e + d W''_e)$$

und die Zahl der während einer Sekunde bei den Übergängen $n \to m$ absorbierten Quanten gleich

$$n_n d W_a.$$

Unter den Bedingungen des Gleichgewichts muß die Zahl der Absorptionsvorgänge der der Emissionsvorgänge gleich sein, d.h.

$$n_n d W_a = n_m(d W'_e + d W''_e).$$

Setzen wir hier $d W'_e$ aus (5, 1) und $d W''_e$, $d W_a$ aus (5, 2) und (5, 3) ein, so finden wir nach Division durch $d\Omega$

$$n_n b^m_{n\alpha} \varrho_\alpha(\omega, \Omega) = n_m [b^n_{m\alpha} \varrho_\alpha(\omega, \Omega) + a^n_{m\alpha}] \tag{5, 4}$$

(wobei $\omega = \omega_{mn}$ ist).

Nehmen wir an, wir hätten es mit einem Wärmegleichgewicht zu tun. Dann würde die Zahl der Atome in den verschiedenen Zuständen eine Funktion der Temperatur T sein. Zugleich damit muß auch die Strahlungsdichte $\varrho(\omega, \Omega)$ eine Funktion der Temperatur sein. Das ist dann die Strahlungsdichte, die sich mit der Substanz bei der Temperatur T im Gleichgewicht befindet, d.h. die Dichte der *schwarzen Strahlung*.

Die Eigenschaften der schwarzen Strahlung hängen bekanntlich nicht von den konkreten Eigenschaften *der* Substanz ab, mit der sie sich im Gleichgewicht befindet. Alle Schlußfolgerungen, die bei der Erforschung der schwarzen Strahlung gefunden werden, müssen daher allgemeine Bedeutung besitzen. Gerade diesen Umstand benutzte EINSTEIN, um die Beziehungen zwischen den Koeffizienten $a^n_{m\alpha}$, $b^m_{n\alpha}$ und $b^n_{m\alpha}$ in allgemeiner Form aufzustellen.

Das Verhältnis zwischen der Zahl der Atome, die sich in verschiedenen Zuständen befinden, können wir auf Grund der Statistik ermitteln. Gewöhnlich (vgl. z.B. § 51) entsprechen einem Energieniveau E_n mehrere verschiedene Zustände des Quantensystems. Die Zahl dieser Zustände f_n nennt man das *statistische Gewicht* oder den *Grad der Entartung*.

Entsprechend der kanonischen Verteilung, die sowohl für klassische Systeme wie für Quantensysteme gilt, wird die Zahl der Atome N_n, die sich im Energiezustand E_n befinden, gleich

$$N_n = \text{const} \cdot f_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \tag{5, 5}$$

sein, worin k die BOLTZMANNsche Konstante ist. Interessiert uns die Zahl n_n der Atome, die sich in einem bestimmten Zustand befinden, der der Energie E_n entspricht, so gelangen wir auf Grund der erwähnten Verteilung zu

$$n_n = \frac{N_n}{f_n} = \text{const} \cdot e^{-\frac{E_n}{kT}}. \tag{5, 5'}$$

Setzen wir n_n und n_m aus (5, 5') in (5, 4) ein und kürzen die gemeinsame Konstante, so erhalten wir

$$e^{-\frac{E_n}{kT}} b_{n\alpha}^m \varrho_\alpha(\omega, \Omega, T) = e^{-\frac{E_m}{kT}} [b_{m\alpha}^n \varrho_\alpha(\omega, \Omega, T) + a_{m\alpha}^n], \tag{5, 6}$$

wobei wir in ϱ als Argument auch noch die Temperatur eingeführt haben, da, wie schon erwähnt, die Dichte der Gleichgewichtsstrahlung von der Temperatur abhängt. Bei $T \to \infty$ muß die Strahlungsdichte ϱ unbegrenzt anwachsen, d.h. $\varrho \to \infty$.

Aus (5, 6) gelangen wir bei $T \to \infty$ zur ersten wichtigen Beziehung:

$$b_{n\alpha}^m = b_{m\alpha}^n. \tag{5, 7}$$

Auf Grund dieser Beziehung und mit Rücksicht darauf, daß $E_m - E_n = h\omega$ ist, erhalten wir aus (5, 6)

$$\varrho_\alpha(\omega, \Omega, T) = \frac{a_{m\alpha}^n}{b_{m\alpha}^n} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1}. \tag{5, 8}$$

Um das Verhältnis $\frac{a_{m\alpha}^n}{b_{m\alpha}^n}$ zu bestimmen, benutzte EINSTEIN scharfsinnig den Umstand, daß die erhaltene Quantenformel (5, 8) für die Dichte einer im Gleichgewicht befindlichen Strahlung bei hohen Temperaturen, d.h. wenn $kT \gg h\omega$ ist, in die klassische Formel von RAYLEIGH-JEANS übergehen muß. Die klassische Formel für die Dichte einer im Gleichgewicht befindlichen Strahlung wird aus der Voraussetzung entwickelt, daß eine Strahlung mit der Frequenz ω eine beliebig kleine Energie besitzen kann. Nach der Quantentheorie ist jedoch die kleinste Energie einer solchen Strahlung gleich $h\omega$. Ist $kT \gg h\omega$, so läßt sich $h\omega$ gegen kT vernachlässigen, und dann ist die Grund-

voraussetzung der klassischen Theorie erfüllt. Aus (5, 8) erhalten wir bei $\frac{h\omega}{kT} \ll 1$ und nach Entwicklung von $e^{\frac{h\omega}{kT}}$ in eine Reihe

$$\varrho_\alpha(\omega, \Omega, T) = \frac{a^n_{m\alpha}}{b^n_{m\alpha}} \cdot \frac{kT}{h\omega}. \tag{5, 9}$$

Andererseits gibt die klassische Formel von Rayleigh-Jeans für die Dichte der im Gleichgewicht befindlichen Strahlung folgenden Ausdruck:

$$\varrho_\alpha(\omega, \Omega, T) = \frac{\omega^2}{8\pi^3 c^3} kT. \tag{5, 10}$$

Wie wir bemerkten, müssen für $kT \gg h\omega$ die beiden Formeln (5, 8) und (5, 10) übereinstimmen. Setzen wir daher (5, 9) gleich (5, 10), so finden wir

$$\frac{a^n_{m\alpha}}{b^n_{m\alpha}} = \frac{h\omega^3}{8\pi^3 c^3}, \quad h\omega = E_m - E_n. \tag{5, 11}$$

Diese wichtige Formel gestattet uns, einen Koeffizienten aus dem anderen zu berechnen, da die erhaltene Beziehung (wie es auch sein muß) nicht von der Art der Substanz, sondern nur von der Strahlungsfrequenz abhängt.

Setzen wir die gefundene Beziehung in (5, 8) ein, so erhalten wir die endgültige Formel für die Dichte der im Gleichgewicht befindlichen Strahlung:

$$\varrho_\alpha(\omega, \Omega, T) = \frac{h\omega^3}{8\pi^3 c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1}. \tag{5, 12}$$

§ 6. Die schwarze Strahlung

Integrieren wir $\varrho_\alpha(\omega, \Omega, T)$ über den vollen Raumwinkel ($\Omega = 4\pi$) und mitteln wir über die beiden Polarisationen ($\alpha = 1, 2$), so erhalten wir die dem Frequenzintervall $\omega, \omega + d\omega$ entsprechende Strahlungsdichte $\varrho(\omega, T)$ unabhängig von der Fortpflanzungsrichtung und Polarisation.

Nach der Formel (5, 12) ist die Gleichgewichtsstrahlung isotrop, d.h. unabhängig von der Fortpflanzungsrichtung, und die Dichte für beide Polarisationsrichtungen ist gleich. Daher erhalten wir

$$\varrho(\omega, T) = 8\pi \varrho_\alpha(\omega, \Omega, T), \tag{6, 1}$$

d.h., die Dichte der Gleichgewichtsstrahlung von der Frequenz ω bei der Temperatur T ist

$$\varrho(\omega, T) = \frac{h\omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1}. \tag{6, 2}$$

Diese Formel gibt die spektrale Energieverteilung im Spektrum der schwarzen Strahlung an und wurde erstmalig von PLANCK aufgestellt.[1]) In Abb. 6 sind die Verteilungskurven für verschiedene Temperaturen T angeführt. Im Gebiet $h\omega \ll kT$ stimmt das PLANCKsche Gesetz mit dem klassischen Gesetz von RAYLEIGH-JEANS überein, das für $\varrho(\omega, T)$ lautet:

$$\varrho_{kl}(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT. \tag{6, 3}$$

Im Gebiet der großen Quanten $h\omega \gg kT$ und unter Berücksichtigung, daß $e^{\frac{h\omega}{kT}} \gg 1$ ist, erhalten wir aus (6, 2)

$$\varrho(\omega, T) = \frac{h\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\frac{h\omega}{kT}}. \tag{6, 4}$$

Die Formel von RAYLEIGH-JEANS leitet sich von der Auffassung des Lichts als einer kontinuierlichen Welle ab. Die Formel (6, 4) läßt sich ableiten, wenn man das Licht als ein Gas betrachtet, das aus Partikeln mit einer Energie gleich $\varepsilon = h\omega$ besteht. Die erste stellt den ondulatorischen, die zweite den korpuskularen Aspekt des Lichts dar. Beide Aspekte sind unzureichend: Die PLANCKsche Formel entspricht weder dem einen noch dem anderen.

Es ist leicht einzusehen, daß der Wellenaspekt in jenem Gebiet anwendbar ist, in dem die Lichtquanten klein und ihre Zahl groß ist; der Korpuskelaspekt dagegen trifft für jenes Gebiet zu, in dem die Quanten groß und ihre Zahl gering ist.

Tatsächlich beträgt die Zahl der Quanten pro cm^3 im RAYLEIGHschen Bereich ($h\omega_1 \gg kT$) im Frequenzintervall von ω_1 bis $\omega_1 + d\omega$

$$dN_1 = \frac{\varrho(\omega_1, T)\, d\omega}{h\omega_1} = \frac{kT}{\pi^2 c^3} \frac{\omega_1}{h} d\omega, \tag{6, 5}$$

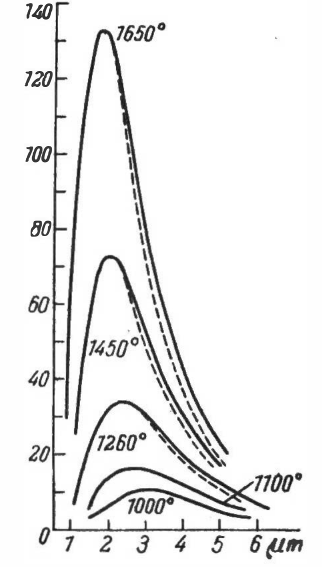


Abb. 6. Die Energieverteilung im Spektrum der schwarzen Strahlung für verschiedene Temperaturen.
Auf der Abszisse sind die Wellenlängen in μm angegeben

---

[1]) Wir bemerken, daß in der älteren Literatur die PLANCKsche Formel anders geschrieben wird. Der Unterschied besteht darin, daß 1. an Stelle unserer Konstanten h die (von PLANCK eingeführte) 2π-mal größere Konstante und 2. an Stelle der Kreisfrequenz ω die gewöhnliche $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ genommen wird. Wir bemerken noch, daß $\varrho(\omega, T)\,d\omega = \varrho(\nu, T)\,d\nu$, d.h. $\varrho(\nu, T) = 2\pi\varrho(\omega, T)$.

während sie im Gebiet $h\,\omega_2 \gg kT$ (WIENscher Bereich)

$$dN_2 = \frac{\omega_2^2}{\pi^2 c^3}\, e^{-\frac{h\omega_2}{kT}}\, d\omega \tag{6, 5'}$$

ist. Das Verhältnis von dN_2 zu dN_1 ist

$$\frac{dN_2}{dN_1} = e^{-\frac{h\omega_2}{kT}}\, \frac{h\,\omega_2^2}{kT\cdot\omega_1}\,; \tag{6, 6}$$

bei $\omega_2 \to \infty$ ist $\dfrac{dN_2}{dN_1} \ll 1$.

§ 7. Die DE BROGLIEschen Wellen. Gruppengeschwindigkeit

Wir beabsichtigen hier nicht, der historischen Entwicklung der Quantenmechanik und besonders jenem an sich nicht uninteressanten Weg der Analogie zwischen Mechanik und Optik zu folgen, der DE BROGLIE und später SCHRÖDINGER zur Aufstellung des Ausgangspunktes für die Wellenmechanik (oder, wie sie jetzt meist genannt wird, Quantenmechanik) geführt hat.[1]) Läßt man jene Formen der ursprünglichen Theorie, die gegenwärtig nur mehr von historischem Interesse sind, beiseite, so ist der Grundgedanke DE BROGLIES der, die Grundgesetze der Quantentheorie des Lichts [(1, 1) und (1, 2)] im Hinblick auf die Bewegung von Teilchen zu erweitern. DE BROGLIE ordnet jedem sich frei bewegenden Teilchen, das die Energie E und den Impuls $\mathfrak{p}$ besitzt, eine ebene Welle

$$\psi(\mathfrak{r}, t) = C \cdot e^{i(\omega t - \mathfrak{k}\mathfrak{r})} \tag{7, 1}$$

zu. Dabei sind $\mathfrak{r}$ der Radiusvektor eines beliebigen Raumpunktes und t die Zeit.

Die Frequenz ω dieser Welle und ihr Wellenvektor $\mathfrak{k}$ sind mit der Energie und dem Impuls durch dieselben Gleichungen verbunden, die auch für die Lichtquanten gelten, d.h.

$$E = h\,\omega, \tag{7, 2}$$

$$\mathfrak{p} = h\,\mathfrak{k}. \tag{7, 3}$$

Das sind die DE BROGLIEschen Grundgleichungen. Wir haben es hier mit einem historischen Gedankengang zu tun, der jenem entgegengesetzt ist, der zur Quantentheorie des Lichtes führt. Beim Licht hatten wir ursprünglich den Wellenaspekt und ergänzten ihn in der Quantentheorie durch den korpuskularen, indem wir die Vorstellungen vom Impuls und der Energie des Lichtquants einführten. Für die Partikel dagegen (Elektronen, Atome u.a.) haben wir als Ausgangspunkt die klassische Vorstellung von der Teilchenbewegung

[1]) Hingewiesen sei auf die ausgezeichnete Darstellung der Ideen DE BROGLIES in seinem Buch: „Einführung in die Wellenmechanik“ [13].

und ergänzen, nach den Gedanken DE BROGLIES zur Quantentheorie übergehend, diesen klassischen korpuskularen Aspekt durch Vorstellungen der Wellentheorie, indem wir die Frequenz ω und die Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi}{|\mathfrak{k}|}$ der Wellen, die mit der Teilchenbewegung zusammenhängen, einführen.

Setzen wir in (7, 1) ω und $\mathfrak{k}$ aus (7, 2) und (7, 3) ein, so erhalten wir einen neuen Ausdruck für die Welle (7, 1), in dem der Zusammenhang der Frequenz und der Wellenlänge mit den korpuskularen Größen, der Teilchenenergie E und dem Impuls $\mathfrak{p}$, unmittelbar ersichtlich ist:

$$\psi(\mathfrak{r}, t) = C \cdot e^{i\left(\frac{Et}{h} - \frac{\mathfrak{p}\mathfrak{r}}{h}\right)}. \qquad (7,\ 1')$$

Eine solche Welle werden wir als DE BROGLIEsche Welle bezeichnen. Die Frage nach der Natur dieser Wellen und die Deutung ihrer Amplitude C verschieben wir auf das folgende Kapitel, da diese Frage keineswegs so einfach zu beantworten ist.

Auf den ersten Blick könnte es scheinen, als ob die Bewegung der Welle (7, 1) keinerlei Beziehung zu den mechanischen Bewegungsgesetzen der Partikel haben kann. Dem ist aber nicht so. Um diese Beziehung zu erkennen, wenden wir uns der Untersuchung der Grundeigenschaften der DE BROGLIEschen Welle zu. Zur Vereinfachung der Rechnung wählen wir die Richtung der x-Achse so, daß sie mit der Fortpflanzungsrichtung der Welle zusammenfällt. Dann erhalten wir an Stelle von (7, 1)

$$\psi(x, t) = Ce^{i(\omega t - kx)}. \qquad (7,\ 4)$$

Die Größe $\omega t - kx$ stellt die Wellenphase dar. Wir betrachten nun einen Punkt x, in dem die Phase den bestimmten Wert α besitzt. Die Koordinate dieses Punktes ermittelt sich aus der Gleichung

$$\alpha = \omega t - kx,$$

aus der ersichtlich ist, daß sich die Phase α mit der Geschwindigkeit u im Raume fortbewegt. u erhält man durch Differentiation vorstehender Gleichung nach t:

$$u = \frac{\omega}{k}. \qquad (7,\ 5)$$

Diese Geschwindigkeit heißt *Phasengeschwindigkeit.* Hängt diese Geschwindigkeit von k und folglich auch von der Wellenlänge λ ab (da $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ ist), so findet eine Dispersion statt. Zum Unterschied von den elektromagnetischen Wellen gibt es für die DE BROGLIEschen Wellen eine Dispersion auch im leeren Raum. Dieser Umstand geht aus den DE BROGLIEschen Gleichungen (7, 2) und (7, 3) hervor. In der Tat besteht zwischen der Energie E und dem Impuls $\mathfrak{p}$ ein gewisser Zusammenhang. Nach der Relativitätstheorie ist die Energie eines sich frei bewegenden Teilchens für die Geschwindigkeiten

$v \ll c$ (c ist die Lichtgeschwindigkeit), d.h. im Gebiet, in dem die NEWTONsche Mechanik anwendbar ist,

$$E = + \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2} = m_0 c^2 + \frac{p^2}{2 m_0} + \cdots, \tag{7, 6}$$

wobei m_0 die Ruhemasse des Teilchens ist.[1]) Setzen wir diese Größe in (7, 2) ein und drücken p^2 durch k^2 aus, so folgt

$$\omega = \frac{m_0 c^2}{h} + \frac{h k^2}{2 m_0} + \cdots \tag{7, 7}$$

Daher ist $u = \omega / k$ eine Funktion von k.

Wir wollen nun den Zusammenhang zwischen der Bewegung der Welle und der des Teilchens bestimmen. Zu diesem Zweck untersuchen wir nicht die streng monochromatische Welle (7, 4), die eine genau definierte Frequenz ω und Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ besitzt, sondern eine nahezu monochromatische Welle, die wir als *Wellengruppe* bezeichnen. Allgemeiner werden wir unter Wellengruppe eine Überlagerung von Wellen verstehen, die sich hinsichtlich ihrer Wellenlänge und Fortpflanzungsrichtung nur wenig voneinander unterscheiden. Der Einfachheit halber untersuchen wir eine Gruppe von Wellen (7, 4), die sich in der x-Richtung fortpflanzen.

Entsprechend der gegebenen Definition der Wellengruppe können wir für die Wellenfunktion $\psi(x, t)$ folgenden Ausdruck schreiben:

$$\psi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} c(k)\, e^{i(\omega t - k x)}\, d k, \tag{7, 8}$$

worin $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ die mittlere Wellenzahl der Gruppe ist (Δk wird als klein angenommen). Da Δk klein ist, können wir die Frequenz ω, die eine Funktion von k ist (vgl. die Formel (7, 7)) nach Potenzen von $k - k_0$ entwickeln:

$$\omega = \omega_0 + \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 (k - k_0) + \cdots$$

$$k = k_0 + (k - k_0).$$

Nehmen wir $k - k_0$ als neue Integrationsvariable ξ und setzen wir die Amplitude $c(k)$ als eine sich langsam verändernde Funktion von k voraus, so finden wir, daß $\psi(x, t)$ in folgender Form dargestellt werden kann:

$$\psi(x, t) = c(k_0)\, e^{i(\omega_0 t - k_0 x)} \cdot \int_{-\Delta k}^{\Delta k} e^{i\left[\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t - x\right]\xi}\, d\xi.$$

---

[1]) In der nichtrelativistischen Theorie ist die Energie stets bis auf eine additive Konstante genau definiert. Daher läßt man die Ruheenergie $m_0 c^2$ des Teilchens bei der Definition seiner kinetischen Energie gewöhnlich fort.

Führen wir die einfache Integration nach ξ aus, so finden wir

$$\psi(x, t) = 2c(k_0)\frac{\sin\left\{\left[\left(\frac{d\,\omega}{d\,k}\right)_0 t - x\right]\Delta k\right\}}{\left[\left(\frac{d\,\omega}{d\,k}\right)_0 t - x\right]} e^{i(\omega_0 t - k_0 x)} = c(x, t)\cdot e^{i(\omega_0 t - k_0 x)}. \tag{7, 9}$$

Da sich im Argument des Sinus die kleine Größe Δk befindet, wird sich die Größe $c(x, t)$ als Funktion der Zeit t und der Koordinate x nur langsam ändern. Daher können wir $c(x, t)$ als die Amplitude einer nahezu monochromatischen Welle ansehen und $(\omega_0 t - k_0 x)$ als ihre Phase. Nun ermitteln wir den Punkt x, an dem die Amplitude $c(x, t)$ ihr Maximum hat. Diesen Punkt werden wir als *Zentrum* der Wellengruppe bezeichnen. Offenbar wird das gesuchte Maximum sich im Punkt

$$x = \left(\frac{d\,\omega}{d\,k}\right)_0 t$$

befinden.

Daraus folgt, daß das Gruppenzentrum sich mit einer Geschwindigkeit V fortbewegen wird, die wir finden, indem wir die vorstehende Gleichung nach t differenzieren; und zwar ist

$$V = \left(\frac{d\,\omega}{d\,k}\right)_0. \tag{7, 10}$$

Diese Geschwindigkeit werden wir als *Gruppengeschwindigkeit* bezeichnen (zum Unterschied von der Phasengeschwindigkeit, die gleich $\frac{\omega_0}{k_0}$ ist). Würden die untersuchten Wellen keine Dispersion aufweisen, so hätten wir $V = u$. Im Falle der DE BROGLIEschen Wellen ist infolge der Dispersion $V \neq u$. Nun berechnen wir unter Benutzung von (7, 7) die Gruppengeschwindigkeit V:

$$V = \frac{d\,\omega}{d\,k} = \frac{h k}{m_0}.$$

Aber nach (7, 3) ist $hk = p$, andererseits $p = m_0 v$, worin v die Teilchengeschwindigkeit ist. Daher gelangen wir zum wichtigen Ergebnis

$$V = v. \tag{7, 11}$$

Die Gruppengeschwindigkeit der DE BROGLIEschen Wellen ist somit gleich der Geschwindigkeit v des Teilchens nach der gewöhnlichen Mechanik.

Die von uns erhaltenen Beziehungen (7, 10) und (7, 11) können leicht auch für die Fortpflanzung der Wellen in einer beliebigen Richtung, bezogen auf die x, y und z-Achse, abgeleitet werden. Wir überlassen diese Ableitung dem Leser und führen nur das Endergebnis an:

$$V_x = \frac{\partial\,\omega}{\partial\,k_x} = \frac{\partial E}{\partial p_x} = v_x, \quad V_y = \frac{\partial\,\omega}{\partial\,k_y} = \frac{\partial E}{\partial p_y} = v_y, \quad V_z = \frac{\partial\,\omega}{\partial\,k_z} = \frac{\partial E}{\partial p_z} = v_z,$$

in vektorieller Form:

$$\mathfrak{B} = \nabla_{k}\,\omega = \nabla_{\mathfrak{p}} E = \mathfrak{v}. \qquad (7, 10')$$

Wir berechnen für zwei Fälle die Wellenlänge λ der DE BROGLIEschen Wellen. Aus (7, 3) folgt, daß

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi h}{p}. \qquad (7, 12)$$

Beschränken wir uns auf den Fall kleiner Geschwindigkeiten $v \ll c$ und benutzen wir die Gleichung $E = \frac{p^2}{2m_0}$, so erhalten wir

$$\lambda = \frac{2\pi h}{\sqrt{2m_0 E}}. \qquad (7, 12')$$

Diese Formeln gestatten die Berechnung der Wellenlänge λ, wenn man die Masse m_0 und die Teilchenenergie E kennt.

Wir wollen diese Formel auf das Elektron anwenden. In diesem Falle ist $m_0 = 9 \cdot 10^{-28}$ g. Drücken wir die Energie des Elektrons in eV aus, wozu wir $E = \mathrm{eV}$ setzen, worin e die Elektronenladung und V die in Volt gemessene, das Elektron beschleunigende Potentialdifferenz ist, so finden wir

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}\,\text{Å}. \qquad (7, 13)$$

Für $V = 1$ eV erhalten wir $\lambda = 12{,}2$ Å, für $V = 10000$ eV ist $\lambda = 0{,}122$ Å. Wir wollen noch die Wellenlänge für ein Wasserstoffmolekül berechnen, das eine Energie von $6 \cdot 10^{-14}$ erg besitzt, was der mittleren Energie des Wasserstoffmoleküls bei 300° entspricht. Die Masse des Moleküls beträgt $2 \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g. Setzen wir diese Größen in (7, 12') ein, so finden wir $\lambda = 1$ Å.

Wie wir sehen, ist die Wellenlänge λ der DE BROGLIEschen Wellen sehr klein, sie ist um so kleiner, je größer die Energie und Masse des Teilchens sind. Praktisch gelingt es z. B. nicht, eine Wellenlänge λ zu erhalten, die der Wellenlänge des sichtbaren Lichts gleich ist, da es sich bereits mit Elektronen von bloß 1 eV Energie sehr schwer experimentieren läßt. Für $\lambda = 10^{-5}$ cm hätten wir es aber mit Elektronen zu tun, deren Energie nur noch $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ eV wäre.

Mit den heutigen Beschleunigern erhalten die Teilchen sehr hohe Energien. Demzufolge kann man derartige Beschleuniger als Quellen für Strahlen sehr kurzer Wellenlängen ansehen. Wenn die Teilchenenergie die zugehörige Ruheenergie weit übersteigt, $E \gg m_0 c^2$, so folgt aus (7, 6) $E \approx p \cdot c$, und die Wellenlänge wird für diesen Fall

$$\lambda = \frac{2\pi h \cdot c}{E}. \qquad (7, 14)$$

Für Protonen oder Mesonen der Energien $E = 10 \div 20$ GeV wird

$$\lambda = 1{,}26 \cdot 10^{-14} \div 6{,}3 \cdot 10^{-15}\ \text{cm}.$$

Strahlen derart kurzer Wellenlängen ermöglichen es, die innere Struktur von Elementarteilchen zu untersuchen.

Die Idee einer Verbindung der Teilchenbewegung mit einer Wellenbewegung war den in der Mechanik geläufigen Vorstellungen so fremd, daß sie eine reine Phantasie zu sein schien, und erst der Versuch konnte dazu führen, sie als einen wertvollen Beitrag zur Wissenschaft anzunehmen. In welchen Erscheinungen sollte nun die Bestätigung oder Widerlegung der Vorstellung von Wellenvorgängen bei der Bewegung der Teilchen gesucht werden?

Unabhängig von der Natur der Wellen besteht eine Gruppe von Erscheinungen, die ausschließlich Wellen betreffen. Diese Erscheinungen sind die Beugung und die Interferenz. Beide Erscheinungen werden durch die Addition von Wellen mit bestimmten Phasen und Amplituden verursacht, und ihre Existenz geht allein schon aus der Natur der Wellenbewegung hervor. Daher mußte man zur Überprüfung der Idee DE BROGLIEs zu Versuchen greifen, in denen sich diese Erscheinungen an Partikeln feststellen ließen. Aus der Optik ist bekannt, daß die Beugung nur dann zutage tritt, wenn der Abstand zwischen den Strichen des Beugungsgitters mit der Länge der zu beugenden Wellen vergleichbar oder kleiner ist.

Führt man die Versuche mit Elektronen durch, so ist nach der oben angeführten Berechnung die Länge der DE BROGLIEschen Wellen der Größenordnung nach gleich 1 Å und für Atome noch geringer. Daher sind die Bedingungen für die Beobachtung der Beugung von Elektronen annähernd die gleichen wie die für die Beobachtung der Beugung von RÖNTGENstrahlen, so daß als geeignetes Beugungsgitter nur Kristalle in Frage kommen, in denen der „Strichabstand“ – der Atomabstand – der Größenordnung nach 1 Å ist. Die Versuche, die die Richtigkeit des Standpunkts DE BROGLIEs bestätigen, werden kurz im nächsten Paragraphen dargelegt.

§ 8. Die Beugung von Mikroteilchen

Die Beschreibung der Versuche, die die Richtigkeit der Idee DE BROGLIEs bewiesen, wollen wir mit den klassischen Versuchen von DAVISSON und GERMER beginnen. DAVISSON und GERMER untersuchten die Streuung eines Elektronenstrahles an der Oberfläche von Kristallen. Indem man die Intensität des Strahles in Abhängigkeit vom Streuwinkel beobachtete, konnte man feststellen, daß die Verteilung der Elektronen auf die Winkel sehr ähnlich der Verteilung der Wellenintensität bei der Beugung ist. In Abb. 7 ist der Versuch von DAVISSON und GERMER schematisch dargestellt. Eine Elektronenkanone diente als Quelle für den Elektronenstrahl. Der FARADAYkäfig wurde mit einem Galvanometer verbunden. Auf Grund des Stromes konnte man auf die Zahl der Elektronen schließen, die durch die Oberfläche eines Einkristalls um den Winkel θ zum senkrecht auf die Oberfläche einfallenden Primärstrahl abgebeugt wurden. Bezüglich der Details des Versuchs von DAVISSON und GERMER verweisen wir den Leser auf spezielle Monographien[1]). Das entstehende Bild der Elektronenstreuung ist recht kompliziert.

---

[1]) s. [58].

Elektronen mit geringer Energie dringen nicht tief in den Kristall ein, so daß ein erheblicher Teil der abgebeugten Elektronen von der Oberflächenschicht des Kristalls gestreut wird. Die Beugung erfolgt im wesentlichen durch ein ebenes Beugungsgitter, das von den an der Oberfläche des Kristalls gelegenen Atomen gebildet wird. Nach der elementaren Theorie der Beugung wird die Lage der Beugungsmaxima durch die Formel



$$n\lambda = d \sin\theta \qquad (8,\ 1)$$

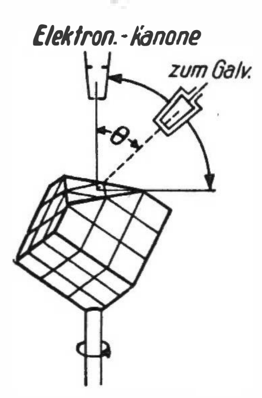


Abb. 7. Schema des Versuchs über Elektronenstreuung (Davisson und Germer)

bestimmt, worin n die Nummer des Beugungsmaximums, λ die Länge der zu Beugung gelangenden Wellen, d eine Konstante der Gitteroberfläche des Kristalls und θ den Winkel zwischen der Normalen des Gitters und der Richtung des gestreuten Strahlenbündels bedeuten. Da Davisson und Germer die Energie der auf den Kristall einfallenden Primärelektronen kannten (sie konnte in ihren Versuchen zwischen etwa 30 bis 400 eV variiert werden), waren sie in der Lage, nach der de Broglieschen Formel (7, 13) für jede Energie die Wellenlänge λ und aus der Formel (8, 1) die Lage des Maximums für die abgebeugten Elektronen zu berechnen.[1] Ein anderes Verfahren zur Überprüfung der de Broglieschen Formel wäre in der Kontrolle der Anwendbarkeit von (8, 1) für Elektronen verschiedener Energien gegeben. Setzen wir in (8, 1) V aus (7, 13) ein, so finden wir, wenn die de Brogliesche Formel richtig ist, daß die Gleichung

$$\sqrt{V} \sin\theta = \text{const} \qquad (8,\ 2)$$

gelten muß (wenn der Winkel θ der Lage des Intensitätsmaximums der gestreuten Elektronen entspricht). Beide Wege führten Davisson und Germer zum Ergebnis der völligen Richtigkeit der Formel de Broglies (7, 12), die die Wellenlänge λ mit dem Impuls p der Elektronen verknüpft.

Die Beugung von Röntgenstrahlen läßt sich nicht nur an Einkristallen, sondern auch an polykristallinen Gebilden, z. B. an kristallinen Pulvern, beobachten (Debye-Scherrer-Verfahren). P. S. Tartakowski und G. P. Thomson wandten als erste diese Methode zur Beobachtung der Elektronenbeugung an. Bei dieser Methode wird das primäre Elektronenbündel durch eine Schicht von polykristalliner Struktur hindurchgeschickt (um eine starke Absorption der Elektronen zu vermeiden, wird die Schicht sehr dünn gewählt, etwa 10^{-5} cm). Innerhalb dieser Schicht liegen die einzelnen Einkristallteilchen vollständig ungeordnet. Bei dieser Methode durchdringt der Strahl den Kristall.

---

[1]) Nachträglich stellte es sich heraus, daß im Gegensatz zu schnellen Elektronen und Röntgenstrahlen für Elektronen mit geringer Energie der Brechungsindex des Kristalls von 1 verschieden ist. Dieser Umstand muß bei der Berechnung der Beugung langsamer Elektronen berücksichtigt werden.

Wir haben ein räumliches Beugungsgitter vor uns. Die BRAGGsche Bedingung für ein Raumgitter lautet

$$n\lambda = 2d \sin\varphi, \tag{8, 3}$$

worin d die Gitterkonstante des räumlichen Beugungsgitters, φ der Winkel zwischen dem Strahl und der Gitterebene sind und n und λ die bisherige Bedeutung haben. Entspricht eines der Kristallpartikel in der Schicht dieser Bedingung (vgl. Abb. 8), so erhalten wir auf der photographischen Platte P im Auftreffpunkt des abgebeugten Strahls KQ einen Fleck Q. Da die Einkristallteilchen vollständig ungeordnet liegen, werden sich unter ihnen auch solche befinden, deren Lage sich von der des Kristallpartikels K nur durch eine Drehung um die Achse SO unterscheidet, die der Richtung des einfallenden Strahls entspricht. Als Ergebnis erhalten wir auf der Platte an Stelle eines Fleckes Q einen Ring mit dem Halbmesser OQ. Ganz allgemein entspricht jedem Beugungsfleck an einem Einkristall bei dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren ein Beugungsring. Der Durchmesser D dieser Ringe ist leicht zu berechnen. Ist L der Abstand zwischen der photographischen Platte und der Gitterschicht, so ist

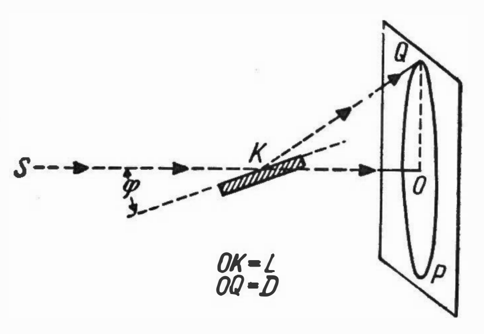


Abb. 8. Schema der Versuche über Elektronenstreuung (TARTAKOWSKI und THOMSON)

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{D}{2L}.$$

Kombinieren wir diese Gleichung mit (8, 3), so erhalten wir bei kleinen Winkeln φ

$$n\lambda = d\frac{D}{2L}.$$

Setzen wir λ in seiner Abhängigkeit von der Elektronenenergie nach der DE BROGLIEschen Formel (7, 13) ein, so finden wir

$$D\sqrt{V} = \text{const.} \tag{8, 4}$$

Die Richtigkeit dieser Beziehung wurde durch die Beobachtungen TARTAKOWSKIS und THOMSONS vollauf bestätigt.[1])

Gegenwärtig ist eine bedeutende Vervollkommnung der Methode erreicht. Die Elektronenbeugung wird bei der Strukturanalyse von Kristallen (besonders ihrer Oberflächen) ebenso erfolgreich angewandt wie die der RÖNTGENstrahlen. Die Realität der Elektronenbeugung steht heute außer jedem Zweifel.

---

[1]) Vgl. TARTAKOWSKI [58].

Die Frage der Anwendbarkeit der DE BROGLIEschen Formel (7, 12) auf kompliziertere Partikel als Elektronen ist von größter Bedeutung. Die Möglichkeit ihrer Anwendung auf komplizierte Systeme würde ja bedeuten, daß die Wellenerscheinungen nicht das Ergebnis der Aufbaueigentümlichkeiten irgendeiner Partikel sind, sondern ein allgemeines Gesetz über die Bewegung von Partikeln ausdrücken. STERN und ESTERMANN haben es sich zur Aufgabe gestellt, die DE BROGLIEsche Formel hinsichtlich ihrer Gültigkeit für Atome und Moleküle zu prüfen. Zu diesem Zweck untersuchten STERN und ESTERMANN die Reflexion von He und H_2 an LiF-Kristallen. Indem sie die Temperatur des „Ofens“ veränderten, der als Quelle eines schmalen Bündels von Atom- oder Molekularstrahlen diente, hatten sie die Möglichkeit, die Energie der untersuchten Partikel zu ändern und damit zugleich auch die Länge der DE BROGLIEschen Welle. Die Intensität des vom Kristall abgebeugten Strahls wurde mittels eines sehr empfindlichen Manometers gemessen.

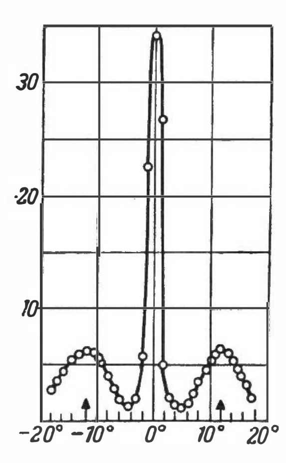


Abb. 9. Beugung von He-Atomen an einem LiF-Kristall

Die Versuche von STERN und ESTERMANN bestätigten die Anwendbarkeit der DE BROGLIEschen Formel auf die angeführten zusammengesetzten Partikel. In Abb. 9 ist die Verteilung der Intensität innerhalb eines abgebeugten Strahls von He-Atomen wiedergegeben, die von LiF-Kristallen bei einer Temperatur $T = 295°$ reflektiert werden. Der Winkel 0° entspricht dem normalen Reflexionswinkel des He-Strahls am Kristall. Für diesen Winkel besteht ein scharf ausgeprägtes Maximum. Berücksichtigt man den einfachen Umstand, daß die Abmessungen des Atoms von der Größenordnung der Ionenabstände im LiF-Gitter sind, so läßt sich bereits das Bestehen der normalen Reflexion vom Standpunkt der korpuskularen Mechanik aus nicht verstehen. Neben dem Maximum, das der normalen Reflexion entspricht, sind noch zwei Beugungsmaxima (Spektren erster Ordnung) vorhanden. Ihre Lage stimmt mit der nach der DE BROGLIEschen Formel berechneten gut überein. Ein ähnliches Ergebnis wurde auch für H_2-Moleküle erhalten.

Im Laufe der letzten Jahre wurde auch die Beugung von Neutronen nachgewiesen. Setzen wir in die Formel (7, 12) die Masse des Neutrons $m_0 = 1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g ein und drücken die Energie des Neutrons in Elektronenvolt [eV] aus, so erhalten wir für die Wellenlänge der Neutronen

$$\lambda = \frac{0{,}285}{\sqrt{V}}\,\text{Å}. \qquad (8, 5)$$

Daraus ist zu ersehen, daß, wenn die Energie der Neutronen einige Hundertstel eV beträgt (sogenannte „thermische“ Neutronen), λ mit der Gitterkonstanten der Kristalle vergleichbar wird. Unter dieser Bedingung ist eine Beugungserscheinung leicht zu erhalten. Da die Neutronen zum Unterschied

von den Elektronen, aber ähnlich den RÖNTGENstrahlen, von der Substanz nur wenig absorbiert werden, läßt sich eine Beugung im Kristallvolumen erhalten (dreidimensionale LAUEsche Beugung).

Schließlich zeigt Abb. 10 die Beugung von π-Mesonen einer Energie von 7 GeV an Protonen. Der dargestellte Prozeß entspricht der Beugung von Wellen einer Wellenlänge von $\lambda \approx 10^{-14}$ cm an einer stark absorbierenden Kugel vom Radius $1{,}05 \cdot 10^{-13}$ cm.

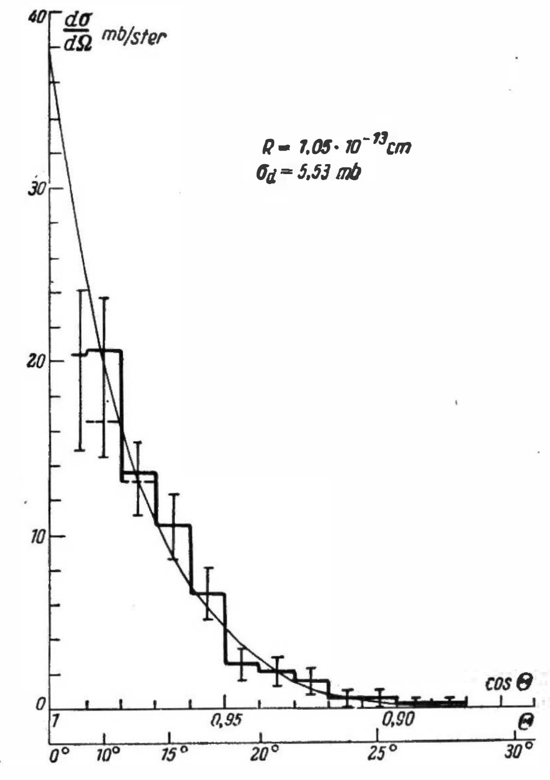


Abb. 10. Differentieller Streuquerschnitt für die Streuung von π-Mesonen einer Energie von 6,8 GeV an Protonen. Man erkennt eine starke Bündelung in Vorwärtsrichtung. Die Streuung kann als Beugungsstreuung an einer stark absorbierenden Kugel aufgefaßt werden[1])

Die von uns in diesem Paragraphen angeführten Tatsachen beweisen, daß alle Partikel, unabhängig von ihrer Natur und Struktur, Wellenerscheinungen zeigen und daß die DE BROGLIEsche Formel, die den Teilchenimpuls mit der Wellenlänge verbindet, allgemeine Bedeutung besitzt.

---

[1]) Die Abbildung wurde der Arbeit von WANG KAN-CHANG u. a., Vereinigtes Institut für Kernforschung, Dubna, J. eksp. teor. Fiz. 38 (1960) 426 entnommen.

II. Die Grundlagen der Quantenmechanik

§ 9. Die statistische Deutung der DE BROGLIEschen Wellen

Der physikalische Sinn der Wellen, die nach der Theorie von DE BROGLIE mit der Teilchenbewegung verbunden sind, wurde nicht sofort erkannt. Anfangs versuchte man die Partikel selbst als Gebilde von Wellen zu betrachten, die einen gewissen Raumteil erfüllen. Die Intensität der DE BROGLIEschen Welle wurde in dieser Auffassung als die Größe betrachtet, die die Dichte der Materie kennzeichnet, aus der das Teilchen gebildet ist. Diese Auffassung trägt klassischen Charakter. Als Begründung diente ihr der Umstand, daß man in einigen sehr häufigen Fällen (theoretisch) Wellengebilde konstruieren konnte, deren Bewegung mit der eines Teilchens übereinstimmt, das sich nach den Gesetzen der klassischen Mechanik bewegt. Als Beispiel solcher Gebilde kann die oben untersuchte Wellengruppe dienen. Wie in § 7 gezeigt wurde, bewegt sich das Zentrum der Wellengruppe wie ein Teilchen. Aber die Bewegung einer solchen Wellengruppe stimmt doch nicht genau mit der Bewegung eines Teilchens überein. Es ergibt sich, daß sich die Gestalt der Wellengruppe im Laufe der Zeit ändert. Und zwar nehmen, wie in § 34 gezeigt werden wird, die räumlichen Ausmaße der Gruppe zu: Die Wellengruppe fließt auseinander. Die Notwendigkeit einer solchen Ausbreitung ist aus der Tatsache der Existenz einer Dispersion der DE BROGLIEschen Wellen im Vakuum leicht zu verstehen. Die einzelnen Wellen, die die Gruppe bilden, pflanzen sich mit verschiedener Geschwindigkeit fort. Demzufolge muß die Wellengruppe auseinanderfließen.

Die aus DE BROGLIEschen Wellen aufgebaute Partikel wird somit nicht stationär sein. Selbst bei der Bewegung im leeren Raum werden ihre räumlichen Ausmessungen unbegrenzt zunehmen. Diese Unbeständigkeit ist besonders augenscheinlich, wenn wir den Fall betrachten, bei dem sich das Teilchen in einem inhomogenen Medium fortbewegt oder von einem Medium in das andere übertritt. Dazu gehören die klassischen Versuche über die Beugung von Teilchen. Wenn z. B. beim Versuch von TARTAKOWSKI-THOMSON ein Teilchenstrahl eine dünne Folie passiert, so spaltet er sich in ein System kegelförmig abgebeugter Bündel auf. Betrachtet man eine Partikel, in diesem Falle das Elektron, als ein Wellengebilde, so müssen wir anfangs die einfallende Welle, deren räumliche Abmessungen durch die Blenden der Vorrichtung bestimmt werden, mit dem Elektron identifizieren und nach Passieren der Folie ebenso das ganze System der abgebeugten Wellen. Jeder ab-

gebeugte Strahl muß einen gewissen Teil des Elektrons darstellen. Nehmen wir an, wir hätten zwei Vorrichtungen aufgestellt, die das Auftreffen von Elektronen registrieren (z. B. photographische Platten), wobei auf die erste Vorrichtung nur der erste abgebeugte Strahl und auf die zweite der zweite abgebeugte Strahl gerichtet ist. Identifizieren wir nun das ganze System der abgebeugten Wellen mit der Partikel, so müssen wir zu dem Schluß gelangen, daß jeder der Empfangsapparate nur einen Teil der Partikel aufnehmen wird. Das ist aber gerade jene extreme Verletzung des Atomismus der Partikel, die die Auffassung DE BROGLIEs in scharfen Gegensatz zur Versuchserfahrung bringt.

In Wirklichkeit wirkt das Teilchen immer als Ganzes, und im Apparat wird die ganze Partikel und keineswegs ein Teil von ihr festgestellt. Im untersuchten Beispiel hätte das Elektron entweder die erste oder die zweite Vorrichtung getroffen (aber nicht mit einem Teil die erste und mit einem anderen die zweite). In der Tatsache, daß die einfachsten Korpuskel stets als Ganzheit wirken, liegt ja der Atomismus begründet, der in den Erscheinungen der Mikrowelt beobachtet wird. Daher widerspricht die Vorstellung von Partikeln als Gebilden aus DE BROGLIEschen Wellen dem Atomismus und muß abgelehnt werden.

Ebenso unzulässig ist die Annahme, daß die Wellen selbst ein Gebilde aus Teilchen sind oder, genauer gesagt, in einem Medium entstehen, das aus Teilchen gebildet wird. Der Versuch zeigt gerade, daß das Beugungsbild, das auf der Photoplatte entsteht, nicht von der Intensität des einfallenden Teilchenbündels und folglich auch nicht von der Dichte der Teilchen in der Raumeinheit abhängt. Um das gleiche Beugungsbild zu erhalten, kann man die Intensität verringern und dafür die Belichtungszeit verlängern. Wichtig ist nur die Gesamtzahl der durchgegangenen Teilchen. Diese Tatsache zeigt eindeutig, daß *jedes der Elektronen unabhängig von den anderen abgebeugt wird.*[1]) Daher darf die Existenz von Wellenerscheinungen nicht mit dem gleichzeitigen Vorhandensein einer großen Zahl von Teilchen in Zusammenhang gebracht werden.

Um diesen Umstand noch mehr hervorzuheben, bemerken wir, daß Wellenerscheinungen bei der Bewegung von Partikeln auch dort auftreten, wo es unmöglich ist, von einem durch eine Gesamtheit von Teilchen gebildeten Medium zu sprechen. Tatsächlich äußern die gleichen Eigenschaften auch Elektronen, die sich innerhalb von Atomen bewegen, in denen ihre Anzahl keineswegs groß ist (eines im Wasserstoff, zwei im Helium usw.).

---

[1]) Bei sehr großen Dichten des einfallenden Bündels kann infolge der COULOMB Wechselwirkung eine zusätzliche Streuung erfolgen, die jedoch beim betrachteten Problem eine zweitrangige Rolle spielt. Es ist wichtig, daß bei kleinen Intensitäten die Welleninterferenzerscheinungen nicht verschwinden. Durch direkten Versuch wurde dies von G.A. BIBERMANN, N. SUSCHKIN und W. FABRIKANT, Dokl. Akad. Nauk SSSR XVI (1949) 185, für Elektronen und von L. JANOSSY für Photonen bestätigt. JANOSSY, L., und Sz. NARAY: Hungarian Acad. of Sci., Manuskript. Budapest, XII, Konkoly-Thege ut, Hungary 1957.

Die richtige Deutung der DE BROGLIEschen Wellen wurde von M. BORN auf ganz anderem Wege gefunden. Um den Grundgedanken BORNS klarzulegen, wollen wir uns vorstellen, daß wir eine Elektronenbeugung durchführen und daß wir das Auftreffen der abgebeugten Elektronen auf einer Photoplatte registrieren. Die anfangs durchgelassene Zahl von Elektronen nehmen wir als klein an. Jedes dieser Elektronen, das die Beugungsvorrichtung (z. B. eine Folie) passiert hat, wird an irgendeiner Stelle der Platte in Erscheinung treten und dort eine photochemische Wirkung ausüben. Eine geringe Zahl hindurchgegangener Elektronen wird auf der photographischen Platte ein Bild hervorrufen, das einer von einem ungeübten Schützen beschossenen Zielscheibe gleicht. Erst bei einer großen Zahl durchgelassener Elektronen tritt die Gesetzmäßigkeit der Elektronenverteilung auf der Platte zutage. Dabei bildet sich schließlich eine Verteilung, die der Verteilung der Intensitäten bei der Wellenbeugung entspricht.

Ein solches Verhalten der Partikel führte BORN zur statistischen Deutung der DE BROGLIEschen Wellen, die es gestatten, den Atomismus der Teilchen mit den Wellenerscheinungen zu verbinden. Nach der statistischen Deutung ist *die Intensität der* DE BROGLIEschen *Wellen in einem beliebigen Raumpunkt proportional der Wahrscheinlichkeit, an dieser Stelle ein Teilchen vorzufinden.* Wenn z. B. ein abgebeugter Strahl auf eine photographische Platte, ein zweiter auf eine andere gerichtet ist, so wird bei einer großen Zahl von Elektronen, die durch den Apparat gegangen sind, die Zahl der Elektronen, die die einzelnen Platten getroffen haben, proportional der Intensität der DE BROGLIEschen Wellen sein, die sich in Richtung auf die einzelnen Photoplatten fortpflanzten.

Bringt man die photographische Platte so an, daß die Richtung vom Beugungsapparat zur Platte mit der Richtung des Beugungsminimums zusammenfällt (in dieser Richtung löschen sich die Wellen gegenseitig aus), so wird eine solche Platte überhaupt nicht von Partikeln getroffen werden. Handelt es sich aber nicht um eine große Zahl von Elektronen, sondern um ein einzelnes Elektron, so zeigt die Intensität der DE BROGLIEschen Wellen nur die Wahrscheinlichkeit an, mit der das Elektron auftrifft. Sie verpflichtet aber das Elektron keineswegs zu einem bestimmten Verhalten.

In dieser Auffassung haben die DE BROGLIEschen Wellen nichts mehr mit den Wellen gemein, die von der klassischen Physik untersucht werden. In allen „klassischen“ Wellen bestimmt der absolute Wert der Amplitude den physikalischen Zustand. Ist z. B. die Amplitude von Luftschwingungen in einem Falle überall zweimal so groß als in einem anderen, so bedeutet das eine viermal so große Schwingungsenergie und damit auch einen anderen physikalischen Zustand des Mediums.

Im Falle der DE BROGLIEschen Wellen bestimmen die Intensitäten die Wahrscheinlichkeiten, nach denen sich die Partikeln an einem bestimmten Ort befinden. Daher ist *nur das Verhältnis der Intensitäten in den verschiedenen Teilen des Raumes wichtig,* nicht aber ihre absolute Größe. Dieses Verhältnis zeigt an, um wievielmal es wahrscheinlicher ist, ein Teilchen an einer Stelle des Raumes zu finden als an einer anderen. Ist daher die Intensität der

DE BROGLIEschen Wellen in einem Teil durchweg doppelt so groß wie in einem anderen, so bleibt der physikalische Zustand der Teilchen doch immer der gleiche, da bei einer solchen Vergrößerung der Wellenamplituden das Verhältnis der Intensitäten in den verschiedenen Raumabschnitten unverändert bleibt.

Die DE BROGLIEschen Wellen geben somit eine statistische Beschreibung der Bewegung von Partikeln. Sie bestimmen die Wahrscheinlichkeit des Auffindens eines Teilchens *an einem gegebenen Ort des Raumes zu einem gegebenen Zeitpunkt.*[1])

§ 10. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Partikel

Wir wollen mit x, y, z die Teilchenkoordinaten bezeichnen. Nach dem in § 9 Besprochenen erhalten x, y und z ihren genauen Sinn durch folgenden Meßvorgang: *Die Größen x, y, z werden als die Koordinaten jenes Punktes definiert, an welchem das Teilchen in Erscheinung tritt.* Sie können z. B. die Koordinaten des Flecks auf der photographischen Platte sein, der beim Auftreffen eines Teilchens auf die Platte entstand, oder die Koordinaten, die die Lage des Spalts bestimmen, durch den das Teilchen gegangen ist usw.

Die Koordinaten eines Flecks oder Spalts lassen sich durch Anlegen eines festen Maßstabs ermitteln. Eine solche Messung von Koordinaten werden wir als „*direkt*" bezeichnen, denn *sie stellt gerade jene Messung dar, auf der die makroskopische Definition des Begriffs der Teilchenkoordinate beruht.* In jenen Fällen, wo eine ähnliche Bestimmung der Teilchenkoordinate unmöglich ist (z. B. wenn das Teilchen sich innerhalb eines Atoms befindet), ermitteln wir seine Koordinaten durch „*indirekten*" Versuch[2]), d. h. *indem wir auf dem oben gezeigten Weg die Koordinaten irgendeines anderen Teilchens bestimmen, das einen Zusammenstoß mit dem uns interessierenden Teilchen erlitten hat, und auf Grund dieser Messung Schlüsse auf die Koordinaten des im Atom befindlichen und der direkten Messung unzugänglichen Teilchens ziehen.* Ein Beispiel einer solchen „indirekten" Messung bringen wir in § 16.

Im folgenden wollen wir die statistische Interpretation der DE BROGLIEschen Wellen mathematisch formulieren. Wir bemerken im voraus, daß wir hier das Wort „Wellen" sehr bedingt anwenden. Nur in ganz besonderen Fällen wird der Teilchenzustand durch einfache ebene Wellen zu beschreiben sein. Im allgemeinen kann das, was wir jetzt als DE BROGLIEsche Wellen bezeichnen, eine sehr komplizierte Funktion der Teilchenkoordinaten x, y, z und der Zeit t darstellen. Trotzdem wollen wir auch für diese komplizierten Fälle den Ausdruck

---

[1]) Wir werden später sehen, daß bei Kenntnis der DE BROGLIEschen Welle, die den Teilchenzustand beschreibt, nicht nur die Wahrscheinlichkeit für die Lage des Teilchens, sondern auch die Wahrscheinlichkeit eines beliebigen Meßergebnisses einer beliebigen mechanischen Größe gefunden werden kann, das zum untersuchten Teilchen in Beziehung steht.

[2]) Die Trennung der Versuche in „direkte" und „indirekte" wurde von MANDELSTAM eingeführt.

Wellenfunktion gebrauchen und letztere mit dem Buchstaben ψ[1]) bezeichnen:

$$\psi = \psi(x, y, z, t). \tag{10, 1}$$

Wie in § 9 gezeigt wurde, können wir auf Grund von Versuchstatsachen *annehmen, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens durch die Wellenintensität bestimmt wird*, d. h. durch das Quadrat der Amplitude ψ. Da wir jedoch berücksichtigen, daß ψ eine komplexe Größe sein kann, während die Wahrscheinlichkeit stets eine reelle positive Größe sein muß, so nehmen wir als Maß der Intensität nicht ψ^2, sondern das Quadrat des absoluten Betrages von ψ, d. h. die Größe

$$|\psi|^2 = \psi^* \psi,$$

worin mit ψ^* die zu ψ konjugiert komplexe Größe bezeichnet wird.[2])

Ferner muß bemerkt werden, daß die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen in der Umgebung des Punktes x, y, z zu finden, natürlich von der räumlichen Ausdehnung des gewählten Bereichs abhängt. Betrachten wir einen unendlich kleinen Bereich $x, x + dx$; $y, y + dy$; $z, z + dz$, so können wir ψ darin als konstant annehmen. Daher wird die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen darin vorzufinden, proportional dem Volumen dieses Bereichs. Wir wollen dieses Volumelement mit $d\tau = dx\,dy\,dz$ bezeichnen.

Wenn wir die (unendlich kleine) Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Volumelement $d\tau$ um den Punkt x, y, z im Zeitpunkt t zu finden, mit $dW(x, y, z)$ bezeichnen, haben wir nach der statistischen Auffassung der DE BROGLIEschen Wellen dafür folgende Gleichung:

$$d\,W(x, y, z, t) = |\psi(x, y, z, t)|^2\, d\tau. \tag{10, 2}$$

Diese Gleichung gestattet es, die Ortswahrscheinlichkeit $d\,W(x, y, z, t)$ des Teilchens aus einer bekannten Wellenfunktion $\psi(x, y, z, t)$ zu berechnen. Die Größe

$$w(x, y, z, t) = \frac{d\,W}{d\tau} = |\psi(x, y, z, t)|^2 \tag{10, 3}$$

nennen wir die *Wahrscheinlichkeitsdichte.*

Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Zeitpunkt t im Volumen V zu finden, ist nach dem Additionssatz der Wahrscheinlichkeitsrechnung

$$W(V, t) = \int_V d\,W = \int_V w\,d\tau = \int_V |\psi(x, y, z, t)|^2\, d\tau. \tag{10, 4}$$

---

[1]) Wir weisen hier darauf hin, daß wir für zwei einfache Fälle die Wellenfunktion bereits kennen. Und zwar ist für Teilchen, die sich mit einem gegebenen Impuls $\mathfrak{p}$ bewegen, die Wellenfunktion eine monochromatische ebene Welle (7, 1). Ferner ist uns die ψ-Funktion für die nahezu monochromatische Welle, d. h. für die Wellengruppe bekannt (7, 8). In der folgenden Darlegung werden wir mit willkürlichen Wellenfunktionen operieren, wobei wir zunächst die Frage beiseite lassen, wie solche Funktionen für gegebene physikalische Bedingungen bestimmt werden können (vgl. § 28). Indem wir eine solche Bestimmung als möglich annehmen, werden wir sagen, daß die ψ-Funktion (statistisch) den Teilchenzustand beschreibt.

[2]) Im weiteren bezeichnet der Stern stets die konjugiert komplexe Größe.

Führt man die Integration über das ganze Volumen durch, so erhält man die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich das Teilchen im Zeitpunkt t irgendwo befindet. Das ist die Wahrscheinlichkeit eines mit Gewißheit eintretenden Ereignisses. In der Wahrscheinlichkeitstheorie ist es üblich, die Wahrscheinlichkeit eines mit Gewißheit eintretenden Ereignisses gleich 1 zu setzen. Folgt man dieser Übereinkunft, dann hat man das Integral über $|\psi|^2$, über das ganze Volumen erstreckt, gleich Eins zu setzen:

$$\int_{\infty} |\psi(x, y, z, t)|^2 \, d\tau = 1. \tag{10, 5}$$

Diese Bedingung heißt *Normierung*, und die Funktion, die ihr entspricht, eine auf Eins *normierte* Funktion.

Die Normierung wird unmöglich, wenn das Integral von $|\psi|^2$ über das ganze Volumen divergiert, d.h. die Funktion ψ nicht quadratisch integrabel ist. Unter physikalisch realen Bedingungen erfolgt die Teilchenbewegung stets innerhalb eines begrenzten Raumes. Diese Begrenzung wird durch die geometrischen Ausmaße der Apparaturen und die endliche Geschwindigkeit des Teilchens bedingt. Daher ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zu finden, nur innerhalb eines endlichen Raumbereiches von Null verschieden, so daß die Funktion ψ integrabel sein muß. Immerhin muß man in manchen Fällen zu gewissen Idealisierungen greifen, die zu nichtintegrablen Funktionen führen. Ein einfaches Beispiel solcher Funktionen ist die ebene Welle (7, 1). Während ein paralleles Bündel in Wirklichkeit stets seitlich durch Blenden und vorn durch seine Front begrenzt wird, können wir es bei hinreichend großen Ausmaßen, wenn die Randeffekte keine Rolle mehr spielen, als ebene Welle betrachten. Wir nehmen an, daß diese den ganzen Raum einnimmt.

Aus (7, 1) folgt $|\psi|^2 = |C|^2 = \text{const}$. Das bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zu finden, an jedem beliebigen Ort gleich ist. In diesem Fall kann nicht auf Eins normiert werden. Wir werden jedoch später eine rationelle Normierung für diesen Fall angeben.

Die zweite Bemerkung betrifft die Abhängigkeit von der Zeit. Die Normierung besitzt nur insofern Sinn, als sie in der Zeit erhalten bleibt, d.h., die Gleichung (10, 5) muß für alle Zeitpunkte gültig bleiben (sonst ist es nicht möglich, die Wahrscheinlichkeiten, die sich auf verschiedene Zeitpunkte beziehen, miteinander zu vergleichen). Bei der Untersuchung der Gesetze für die Änderungen der Wellenfunktion mit der Zeit wird gezeigt werden (§ 28), daß die Normierung sich tatsächlich nicht ändert, d. h. das Integral (10, 5) von der Zeit unabhängig ist.

§ 11. Das Prinzip der Zustandsüberlagerung

Das Teilchen kann sich unter gegebenen physikalischen Bedingungen in verschiedenen Zuständen befinden, je nachdem auf welche Weise es in diese Bedingungen gebracht ist. Nehmen wir den einfachsten Fall der freien Bewegung des Teilchens ohne Einwirkung äußerer Kräfte und ohne Wechselwirkung mit anderen Teilchen, so können wir es mit Bewegungszuständen zu tun haben, die sich sowohl der Größe wie der Richtung des Impulses nach unterscheiden.

Jeder dieser Zustände kann für sich realisiert werden. Es gibt jedoch auch kompliziertere Fälle. Als Beispiel kann der Beugungsversuch von DAVISSON und GERMER dienen, in dem der auf den Kristall einfallende Strahl in ein System abgebeugter Bündel aufgespalten wird. Nach der Wechselwirkung mit dem Kristall verläuft die Bewegung zwar wieder im Vakuum, stellt aber jetzt schon eine Gesamtheit DE BROGLIEscher Wellen dar, die sich durch ihre Fortpflanzungsrichtung voneinander unterscheiden.

Richten wir auf die Kristalloberfläche ein Strahlenbündel von einer bestimmten Richtung und einer bestimmten Wellenlänge λ, so werden wir nicht nur eine der abgebeugten Wellen erhalten, sondern bekommen gleichzeitig die ganze Gesamtheit dieser Wellen (einschließlich der einfallenden), die sich außerdem in bestimmten Phasenbeziehungen zueinander befinden und daher miteinander interferieren können. Diese ganze Gesamtheit von Wellen stellt ein einziges Wellenfeld dar und wird durch eine Wellenfunktion ψ beschrieben. Ein solches Wellenfeld ist eine Summe einfacher DE BROGLIEscher Wellen $\psi_{\mathfrak{p}}$. Jede von ihnen beschreibt für sich einen möglichen Bewegungszustand des Teilchens im Vakuum. Man kann sich davon überzeugen, indem man mit Hilfe einer Blende aus dem ganzen Wellenfeld ein einziges der abgebeugten Bündel herauslöst und es dann einer zweiten Beugung unterwirft.

Wir sagen, daß der Zustand, der bei der Beugung der Teilchen an der Kristalloberfläche eintritt, eine *Überlagerung* (Superposition) von freien Bewegungszuständen darstellt, die durch einfache DE BROGLIEsche Wellen beschrieben werden. Dieser Fall der Überlagerung ist ein Spezialfall des allgemeinen Prinzips der Zustandsüberlagerung, das eines der Grundprinzipe der Quantenmechanik darstellt.

Dieses Prinzip kann folgendermaßen formuliert werden: *Ist irgendein System* (ein Teilchen oder eine Anzahl von Teilchen) *imstande, einen Zustand einzunehmen, der durch die Wellenfunktion ψ_1 ausgedrückt wird, außerdem aber auch noch einen anderen Zustand ψ_2, so vermag es sich auch in einem Zustand zu befinden, der durch eine Wellenfunktion ψ dargestellt wird,* derart, daß

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

ist, worin c_1 und c_2 i. a. komplexe Zahlen sind (die Amplituden der Teilzustände von ψ_1 und ψ_2). Daraus folgt, daß bei einer gegebenen Reihe möglicher Zustände eines Systems, die sich voneinander in den durch die Wellenfunktionen $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n, \ldots$ dargestellten Werten einer mechanischen Größe (Impuls, Energie, Drehimpuls usw.) unterscheiden, nach dem Überlagerungsprinzip ein zusammengesetzter Zustand eintritt:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n + \cdots, \qquad (11, 1)$$

worin $c_1, c_2, \ldots, c_n, \ldots$ beliebige komplexe Amplituden bedeuten.

Sind die Zustände, die sich überlagern, unendlich wenig voneinander verschieden, so erhalten wir an Stelle der Summe (11, 1) ein Integral.

Ein wichtiges Beispiel einer Überlagerung letzterer Art ist die Darstellung eines beliebigen Wellenfeldes $\psi(x, y, z, t)$ durch Überlagerung DE BROGLIEscher Wellen[1]):

$$\psi_{\mathfrak{p}}(x, y, z, t) = \frac{1}{(2\pi h)^{3/2}} e^{i\frac{Et - \mathfrak{p}\mathfrak{r}}{h}}. \qquad (11, 2)$$

Und zwar läßt sich die Wellenfunktion für einen beliebigen Zustand wie folgt schreiben:

$$\psi(x, y, z, t) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} c(p_x, p_y, p_z, t)\, \psi_{\mathfrak{p}}(x, y, z, t)\, dp_x\, dp_y\, dp_z, \qquad (11, 3)$$

worin $c(p_x, p_y, p_z, t)$ die Amplitude der DE BROGLIEschen Welle mit dem Impuls $\mathfrak{p}(p_x, p_y, p_z)$ bedeutet.

Diese Behauptung ist offensichtlich zutreffend, denn (11, 3) ist nichts anderes als die Zerlegung von $\psi(x, y, z, t)$ in ein dreifaches FOURIER-Integral. Um uns davon zu überzeugen, setzen wir an:

$$\varphi(p_x, p_y, p_z, t) = c(p_x, p_y, p_z, t)\, e^{-i\frac{Et}{h}}. \qquad (11, 4)$$

Dann kann auf Grund von (11, 2) die Formel (11, 3) geschrieben werden:

$$\psi(x, y, z, t) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \varphi(p_x, p_y, p_z, t)\, e^{i\frac{p_x x + p_y y + p_z z}{h}} \frac{dp_x\, dp_y\, dp_z}{(2\pi h)^{3/2}}. \qquad (11, 5)$$

Daraus finden wir nach dem FOURIERschen Satz über die Umkehrung des Integrals (11, 5) für jede Funktion ψ die Amplituden φ und damit auch c, und zwar

$$\varphi(p_x, p_y, p_z, t) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, y, z, t)\, e^{-i\frac{p_x x + p_y y + p_z z}{h}} \frac{dx\, dy\, dz}{(2\pi h)^{3/2}}. \qquad (11, 6)$$

Wir sehen somit, daß *jeder beliebige Zustand als eine Überlagerung* DE BROGLIE*scher Wellen, d. h. von Zuständen mit gegebenem Teilchenimpuls* $\mathfrak{p}(p_x, p_y, p_z)$ *betrachtet werden kann.*

§ 12. Die Wahrscheinlichkeit für den Impuls der Partikel

Wir haben gezeigt, wie auf der Grundlage einer statistischen Deutung der DE BROGLIEschen Wellen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens gefunden werden kann. Wir werden jetzt zeigen, daß mit Hilfe des Überlagerungsprinzips die statistische Auslegung erweitert werden kann, so daß

---

[1]) Der Faktor $\frac{1}{(2\pi h)^{3/2}}$ ist aus Gründen der Normierung eingeführt, deren Zweckmäßigkeit sich in Kürze erweisen wird [vgl. (12, 6)].

es nicht nur möglich wird, die Wahrscheinlichkeit für die verschiedenen Werte der Teilchenkoordinaten, sondern auch die Wahrscheinlichkeit für die verschiedenen Werte seines Impulses zu bestimmen.

Wir betrachten die Formel DE BROGLIES:

$$\mathfrak{p} = h\mathfrak{k} \left(|\mathfrak{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \right)$$

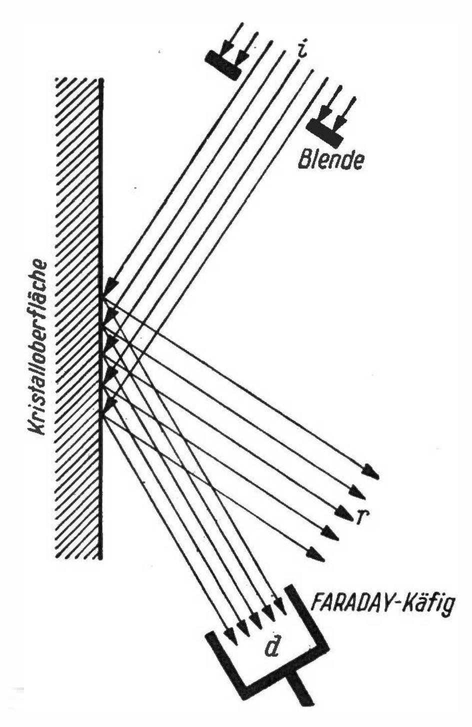


Abb. 11. Bei begrenztem Primärstrahl i trennen sich die einzelnen Teilwellen r, d usw. räumlich voneinander

als Bestimmung der Größe $\mathfrak{p}$, die wir in der Quantenmechanik als Teilchenimpuls bezeichnen.[1]) Demzufolge sind die Meßvorgänge, die $\mathfrak{p}$ bestimmen, die gleichen wie die Meßvorgänge, die für die Ermittlung der Fortpflanzungsrichtung der Welle und ihrer Länge λ erforderlich sind. Als Vorrichtung, die den Teilchenimpuls mißt, kann daher ein Beugungsgitter dienen. Tatsächlich zerlegt das Beugungsgitter in ein Spektrum, trennt die Wellen mit verschiedenen $\mathfrak{k}$ und führt folglich damit auch eine „Sortierung“ der Partikel nach verschiedenen Impulsen $\mathfrak{p} = h\mathfrak{k}$ durch.

Den Beugungsversuch, der die Ermittlung von $\mathfrak{k}$ ermöglicht, werden wir als einen „direkten“ Versuch ansehen, der zugleich auch den Teilchenimpuls $\mathfrak{p}$ ermittelt.

Um nun die Frage der Wahrscheinlichkeitsermittlung für einen bestimmten Wert des Teilchenimpulses zu untersuchen, betrachten wir die Beugung von Teilchen, z. B. von Elektronen, an einer Kristalloberfläche. Die Überlagerung der DE BROGLIEschen Wellen, die bei der Beugung an der Kristalloberfläche ein Wellenfeld $\psi(x, y, z, t)$ bilden,

---

[1]) Im Zusammenhang mit der von uns gegebenen Definition des Impulses der Partikel könnte die Frage auftauchen: Warum muß die Größe $\mathfrak{p} = h\mathfrak{k}$ als Impuls bezeichnet werden? Die Antwort auf diese Frage lautet, daß die auf diese Weise definierte Größe tatsächlich Eigenschaften aufweist, die denen des klassischen Impulses analog sind (vgl. §§ 32, 33, 103). Im § 34 wird gezeigt, daß der klassische Impuls $\mathfrak{p}_{kl}$ (der aus der NEWTONschen Gleichung folgt) der Mittelwert des quantenmechanischen Impulses ist:

$$\mathfrak{p}_{kl} = \overline{\mathfrak{p}}.$$

Insbesondere haben wir für einen Zustand mit einem bestimmten Wert von $\mathfrak{p}$: $\mathfrak{p}_{kl} = \mathfrak{p}$. Infolgedessen läßt sich $\mathfrak{p}$ ebenso (beispielsweise am Rückstoß) messen, wie das in der klassischen Mechanik für die Bestimmung von $\mathfrak{p}_{kl}$ geschieht.

ist in Abb. 11 schematisch dargestellt, wobei (i) die einfallende, (r) die reflektierte und (d) eine der gestreuten Wellen sind. Entsprechend den realen Bedingungen wird angenommen, daß die Primärwelle von einem durch eine Blende begrenzten Strahl dargestellt wird. Als solche Strahlenbündel treten auch die Sekundärwellen auf.

Jedes dieser Strahlenbündel können wir als DE BROGLIEsche Welle $\psi_{\mathfrak{p}}(x, y, z, t)$ mit der Amplitude $c(\mathfrak{p})$ auffassen, die sich in Richtung senkrecht zum Strahl nur langsam verändert.[1]) Das ganze Wellenfeld ψ stellen wir als eine Überlagerung von Feldern dar, die zu den einzelnen Strahlen gehören:

$$\psi = \sum_{\mathfrak{p}} c(\mathfrak{p})\, \psi_{\mathfrak{p}}, \tag{12, 1}$$

wobei die Summe über sämtliche Strahlenbündel zu erstrecken ist.

Im ganzen ist der Zustand ψ ein Zustand mit unbestimmtem Impuls der Teilchen, da er eine Überlagerung von Zuständen $\psi_{\mathfrak{p}}$ darstellt, in denen die Teilchenimpulse verschieden sind. Führen wir daher eine Messung des Teilchenimpulses durch, so können wir bei jeder einzelnen Messung einen der Werte von $\mathfrak{p}$ erhalten, die in der Überlagerung (12, 1) enthalten sind.

Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß wir einen Impulswert erhalten, der gleich $\mathfrak{p}$ ist? Das Beugungsgitter zerlegt uns das Wellenfeld in monochromatische (in Wirklichkeit nahezu monochromatische) Strahlenbündel genauso, wie es das weiße Licht in die einzelnen reinen Spektralkomponenten zerlegt. Um die Teilchen zu zählen, die den fraglichen Impuls besitzen, stellen wir einen FARADAYkäfig auf und bestimmen die in ihn einfallende Zahl von Teilchen bei verschiedenen Stellungen des Käfigs. In der Nähe der Kristalloberfläche haben wir ein zusammengesetztes Wellenfeld. Es stellt das Ergebnis der Interferenz sämtlicher Strahlenbündel dar. In einer gewissen Entfernung vom Kristall trennen sich jedoch die Strahlen. Die Wahrscheinlichkeit, daß im Käfig ein Teilchen festgestellt wird, ist nach der statistischen Interpretation der Wellenfunktion $\psi(x, y, z, t)$ proportional $|\psi(x, y, z, t)|^2$. Stellen wir den FARADAYkäfig hinreichend weit vom Kristall auf, so erscheinen die einzelnen Strahlenbündel für sich getrennt, und $|\psi(x, y, z, t)|^2$ reduziert sich (für eines der Strahlenbündel) auf

$$|\psi(x, y, z, t)|^2 = |c(\mathfrak{p})|^2\, |\psi_{\mathfrak{p}}(x, y, z, t)|^2. \tag{12, 2}$$

Berücksichtigen wir den Wert von $\psi_{\mathfrak{p}}$ aus (11, 2), so bekommen wir

$$|\psi(x, y, z, t)|^2 = \frac{|c(\mathfrak{p})|^2}{(2\pi h)^3}. \tag{12, 3}$$

[1]) Außerhalb des Bündels ist $c(\mathfrak{p}) = 0$. Zum Unterschied von (11, 3) treten also jetzt die untersuchten Amplituden als Koordinatenfunktionen auf. Aber infolge ihrer langsamen Änderung nähern sie sich den wahren FOURIERschen Amplituden (11, 3).

Folglich ist $|c(\mathfrak{p})|^2$ proportional der Wahrscheinlichkeit, im FARADAYkäfig ein Elektron festzustellen, wenn der Käfig so steht, daß die Welle $\psi_{\mathfrak{p}}$ auf ihn gerichtet ist. Zu dieser Welle gehören die Elektronen, die den Impuls $\mathfrak{p}$ besitzen. Daher ist die Größe $|c(\mathfrak{p})|^2$ proportional der Wahrscheinlichkeit, ein Elektron im Zustand ψ mit dem Impuls $\mathfrak{p}$ zu finden.

Berücksichtigen wir (10, 2), ferner, daß die Wahrscheinlichkeit, einen im Intervall $p_x, p_x + dp_x; p_y, p_y + dp_y; p_z, p_z + dp_z$ liegenden Impuls zu finden, proportional $dp_x\, dp_y\, dp_z$ ist, so gelangen wir zu folgendem Ausdruck für die gesuchte Wahrscheinlichkeit:

$$dW(p_x, p_y, p_z, t) = |c(p_x, p_y, p_z, t)|^2\, dp_x\, dp_y\, dp_z \tag{12, 4}$$

und für die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$w(p_x, p_y, p_z, t) = |c(p_x, p_y, p_z, t)|^2. \tag{12, 5}$$

Die angeführten Formeln enthalten einen bestimmten Hinweis, wie die Wahrscheinlichkeit für den Impuls normiert werden kann.

Benutzen wir den Umstand, daß $\varphi(p_x, p_y, p_z, t)$ nach (11, 6) der Koeffizient bei der Zerlegung der Wellenfunktion $\psi(x, y, z, t)$ in ein FOURIERintegral ist, so ist nicht schwer zu beweisen, daß

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} |c(p_x, p_y, p_z, t)|^2\, dp_x\, dp_y\, dp_z = \iiint_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, y, z, t)|^2\, dx\, dy\, dz. \tag{12, 6}$$

Die linke Seite ist die Wahrscheinlichkeit, einen beliebigen Wert für den Teilchenimpuls zu finden (ein mit Gewißheit eintretendes Ereignis), die rechte Seite die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in einem beliebigen Raumpunkt zu finden (ebenfalls ein mit Gewißheit eintretendes Ereignis). Die durchgeführte Auswahl der Normierung der Wahrscheinlichkeiten ist somit zweckmäßig. Die Wahrscheinlichkeiten der zuverlässigen Ereignisse sind einander gleich. Wenn also insbesondere die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen an einem bestimmten Ort zu finden, gleich Eins gesetzt wird, so muß auch die Wahrscheinlichkeit, einen bestimmten Impuls zu finden, gleich Eins sein.

§ 13. Die Mittelwerte der Koordinaten- und der Impulsfunktionen

Wir fanden in den vorhergehenden Paragraphen die Wahrscheinlichkeit für den Ort des Teilchens (10, 3) im Zustand ψ und die Wahrscheinlichkeit für den Impuls des Teilchens (12, 5) im gleichen Zustand. Damit können wir die Mittelwerte für eine beliebige Funktion der Teilchenkoordinaten $F(x, y, z)$ und für eine beliebige Funktion $F(p_x, p_y, p_z)$ des Teilchenimpulses für den durch die Wellenfunktion ψ dargestellten Zustand aufschreiben. Aus (10, 3) und (12, 5) folgt entsprechend der Definition des Mittelwertes einer beliebigen Größe

$$\left.\begin{aligned} \overline{F(x, y, z)} &= \int F(x, y, z)\, |\psi(x, y, z)|^2\, dx\, dy\, dz \\ &= \int \psi^*(x, y, z)\, F(x, y, z)\, \psi(x, y, z)\, dx\, dy\, dz \end{aligned}\right\} \tag{13, 1}$$

mit der Bedingung

$$\int |\psi(x, y, z)|^2 \, dx \, dy \, dz = 1, \tag{13, 2}$$

und

$$\left.\begin{aligned} \overline{F(p_x, p_y, p_z)} &= \int F(p_x, p_y, p_z) \, |c(p_x, p_y, p_z)|^2 \, dp_x \, dp_y \, dp_z \\ &= \int c^*(p_x, p_y, p_z) \, F(p_x, p_y, p_z) \, c(p_x, p_y, p_z) \, dp_x \, dp_y \, dp_z \end{aligned}\right\} \tag{13, 3}$$

mit der Bedingung

$$\int |c(p_x, p_y, p_z)|^2 \, dp_x \, dp_y \, dp_z = 1. \tag{13, 4}$$

(Hier sind die Integrale über den ganzen Variabilitätsbereich der Veränderlichen x, y, z bzw. der entsprechenden p_x, p_y, p_z zu erstrecken.)

Die Formeln (13, 1) und (13, 3) ermöglichen mit Hilfe der Eigenschaften der FOURIERschen Integrale eine sehr wichtige Umformung. Nehmen wir an, $F(x, y, z)$ sei eine ganze rationale Funktion von x, y, z und $F(p_x, p_y, p_z)$ eine ganze rationale Funktion von p_x, p_y, p_z, dann können die Formeln (13, 1) und (13, 3) in folgender Form dargestellt werden[1]:

$$\overline{F(x, y, z)} = \int c^*(p_x, p_y, p_z) \, F\left(ih\frac{\partial}{\partial p_x}, ih\frac{\partial}{\partial p_y}, ih\frac{\partial}{\partial p_z}\right) c(p_x, p_y, p_z) \, dp_x \, dp_y \, dp_z, \tag{13, 5}$$

$$\overline{F(p_x, p_y, p_z)} = \int \psi^*(x, y, z) \, F\left(-ih\frac{\partial}{\partial x}, -ih\frac{\partial}{\partial y}, -ih\frac{\partial}{\partial z}\right) \psi(x, y, z) \, dx \, dy \, dz. \tag{13, 6}$$

Diese Formeln bedeuten, daß die Argumente der Funktion F durch die mit $\pm\, ih$ multiplizierten Differentiationssymbole der angeführten Argumente zu ersetzen und die Differentiation der dahinter stehenden ψ-Funktion durchzuführen ist. So gehen wir z. B. zur Berechnung des Mittelwertes der Impulskomponente p_x folgendermaßen vor: Wir setzen $F(p_x, p_y, p_z) = p_x$ und

$$\overline{p_x} = \int c^*(p_x, p_y, p_z) \, p_x c(p_x, p_y, p_z) \, dp_x \, dp_y \, dp_z \tag{13, 7}$$

oder nach der Formel (13, 6), indem wir p_x durch $-ih\frac{\partial}{\partial x}$ ersetzen,

$$\overline{p_x} = -\int \psi^*(x, y, z) \, ih \, \frac{\partial \psi(x, y, z)}{\partial x} \, dx \, dy \, dz. \tag{13, 8}$$

In gleicher Weise kann der Mittelwert von p_x^2 entweder nach der Formel (13, 3) berechnet werden, also

$$\overline{p_x^2} = \int c^*(p_x, p_y, p_z) \, p_x^2 \, c(p_x, p_y, p_z) \, dp_x \, dp_y \, dp_z, \tag{13, 9}$$

[1]) Die Gleichberechtigung von (13, 1) und (13, 5) bzw. (13, 3) und (13, 6) ist im Anhang I bewiesen.

oder nach der Formel (13, 6), indem man $F(p_x) = p_x^2$ durch

$$F\left(-ih\frac{\partial}{\partial x}\right) = \left(-ih\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 = -h^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{13, 10}$$

ersetzt. Dann erhält man

$$\overline{p_x^2} = -h^2\int \psi^*(x, y, z)\frac{\partial^2\psi(x, y, z)}{\partial x^2}\,dx\,dy\,dz. \tag{13, 11}$$

§ 14. Die statistischen Gesamtheiten der Quantenmechanik

In der Praxis des Physikers und Ingenieurs treten zwei wichtige Typen von Aufgaben auf, die mit Hilfe der Quantenmechanik gelöst werden sollen. Erster Aufgabentyp: Mit Hilfe der Wellenfunktion sind die möglichen Resultate für Messungen an Mikroteilchen vorauszusagen („direkte Aufgabe"). Zweiter Aufgabentyp: Aus den Meßergebnissen ist die Wellenfunktion des Teilchens zu bestimmen (umgekehrte Aufgabe).

Im allgemeinen haben Voraussagen auf Grund der Kenntnis der Wellenfunktion statistischen Charakter. Wenn daher eine Einzelmessung durchgeführt wird, so macht deren Resultat nur eine Aussage darüber, in welchem Maße unsere Erwartungen bestätigt wurden, ob ein wahrscheinliches oder ein wenig wahrscheinliches Ereignis stattfand. Objektiven Charakter trägt nur die Verteilung der Meßresultate, die durch die Wiederholung der Messungen in einer großen Zahl identischer Versuche erhalten wird.

Hervorzuheben ist, daß wir im Bereich der Quanten ein Experiment nicht an ein und demselben Teilchen wiederholen können, denn der Meßvorgang kann im allgemeinen den Zustand dieses Teilchens verändern (§ 16). Um eine große Anzahl identischer Versuche zu reproduzieren, ist es daher notwendig, sich eine große Anzahl ($N \gg 1$) voneinander unabhängiger Teilchen (oder Systeme) vorzustellen, die sich unter den gleichen makroskopischen Bedingungen befinden. Eine solche Menge von Teilchen (oder Systemen) werden wir als *Quantengesamtheit* oder kurz Gesamtheit bezeichnen. Bestimmen die makroskopischen Bedingungen den Zustand des Mikroteilchens vollständig (vgl. § 28, wo vollständige Sätze von Größen angegeben sind, die zur Bestimmung dieses Zustands erforderlich sind), dann kann der Zustand dieser Teilchen durch eine einzige Wellenfunktion ψ charakterisiert werden. Die Gesamtheit wird dann als *reine Gesamtheit* bezeichnet.

Alle Wahrscheinlichkeiten und alle Mittelwerte, die aus der Wellenfunktion berechnet werden, beziehen sich auf Messungen innerhalb einer solchen Gesamtheit. So bedeutet z. B. die Behauptung, daß die Wahrscheinlichkeit, die x-Koordinate eines Teilchens in der Umgebung von x' zu finden, gleich $|\psi(x')|^2 dx'$ ist, daß wir bei Wiederholung einer großen Zahl (N) von Koordinatenmessungen innerhalb der Serie gleicher Versuche (bei gleichem ψ!) x bei x' in N'-Fällen vorfinden werden, wobei

$$\frac{N'}{N} = |\psi(x')|^2\,dx'. \tag{14, 1}$$

In ähnlicher Weise finden wir, wenn wir in der gleichen Gesamtheit den Teilchenimpuls p_x messen und insgesamt M Messungen vornehmen ($M \gg 1$), p_x in der Nähe von p_x' in M' Fällen, wobei

$$\frac{M'}{M} = |c(p_x')|^2 \, dp_x'. \tag{14, 2}$$

$c(p_x')$ ist hier die Amplitude, die bei der Zerlegung von $\psi(x)$ nach DE BROGLIEschen Wellen auftritt (vgl. § 12).

Kennen wir die Verteilung der Meßergebnisse für x (14, 1) und p_x (14, 2), so können wir die Mittelwerte beliebiger Funktionen $\overline{F(x)}$, $\overline{\Phi(p_x)}$, z. B. den Mittelwert $\bar{x}$, den Mittelwert $\overline{p_x}$, die mittleren Schwankungsquadrate

$$\overline{\Delta x^2} = \overline{(x - \bar{x})^2}, \tag{14, 3}$$

$$\Delta p_x^2 = \overline{(p_x - \bar{p}_x)^2} \tag{14, 4}$$

usw. berechnen.

Wir werden später zeigen, daß man bei Kenntnis der Wellenfunktion ψ nicht nur die Wahrscheinlichkeiten für x und p_x, sondern ganz allgemein die Wahrscheinlichkeit irgendeines Meßergebnisses für *eine beliebige mechanische Größe* berechnen kann, die dem gegebenen Teilchen oder System eigen ist.

Es ist völlig klar, daß aus einer einzelnen Messung an einem Mikroteilchen nicht seine Wellenfunktion bestimmt werden kann. Kennt man jedoch die Verteilung der Meßergebnisse für eine Gesamtheit, so kann man die Aufgabe, aus den Meßergebnissen die Wellenfunktion des Teilchens aufzustellen, lösen (natürlich bis auf einen allgemeinen Normierungsfaktor, der immer unbestimmt bleibt, siehe § 87). Dementsprechend beziehen sich nicht nur die Voraussagen der Quantenmechanik auf die Messungen an einer „Quantengesamtheit", sondern es kann auch umgekehrt der Charakter der Quantengesamtheit aus den Messungen bestimmt werden. Daher muß der Zustand eines Teilchens (oder Systems), der durch eine Wellenfunktion charakterisiert ist, als Zugehörigkeit dieses Teilchens (oder Systems) zu einer bestimmten Quantengesamtheit verstanden werden. In diesem Sinne wird im folgenden das Wort „Teilchenzustand", Zustand des Quantensystems usw., verwendet werden.

Als konkretes Beispiel für eine reine Gesamtheit betrachten wir die Streuung eines Elektrons an einem einzelnen Atom. Der Impuls des Elektrons sei $\mathfrak{p}$. Dann erhält man die Wellenfunktion $\Psi_{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r})$ durch Superposition der DE BROGLIEschen Welle $\psi_{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r})$, die den Zustand des Primärelektrons darstellt, und der vom Atom gestreuten Welle $u(\mathfrak{r})$:

$$\Psi_{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r}) = \psi_{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r}) + u(\mathfrak{r}), \tag{14, 5}$$

Kennt man die gestreute Welle, so kann man, im statistischen Sinne, das Schicksal der gestreuten Elektronen voraussagen (vgl. die Theorie der Stöße, Kap. XIII).

Auf welche Weise kann man diesen Versuch mehrfach wiederholen?

Die Elektronen mögen von einem Glühdraht ausgesandt werden. Mit Hilfe von Blenden trennen wir ein Bündel einer bestimmten Richtung heraus und erteilen den Elektronen eine bestimmte Geschwindigkeit, indem wir eine Beschleunigungsspannung anlegen. Wir lassen dieses Bündel in ein Gas eintreten und beobachten die Intensität der Elektronenstreuung unter verschiedenen Winkeln. Ist die Gasdichte gering und die Schicht, in der die Streuung der Elektronen vor sich geht, nicht sehr dick, so kann die mehrfache Streuung eines Elektrons vernachlässigt werden.

Ist ferner die Dichte der Elektronen im Primärstrahl so gering, daß ihre gegenseitigen Wechselwirkungen vernachlässigt werden können, so haben wir es mit der Durchführung einer großen Anzahl unabhängiger Versuche über die Streuung eines Elektrons an einem Atom zu tun.

Ist schließlich die Geschwindigkeit, die die Elektronen im Beschleunigungsfeld annehmen, sehr viel größer als ihre thermische Geschwindigkeit und wird das Bündel hinreichend gut ausgeblendet, so können wir sagen, daß wir es mit Elektronen eines bestimmten Impulses $\mathfrak{p}$ zu tun haben, und können ihnen die Wellenfunktion $\psi_{\mathfrak{p}}$ zuschreiben, die mit der gestreuten Welle $\Psi_{\mathfrak{p}}$ ergibt.

Auf diese Weise realisieren wir in der Praxis die Gesamtheit identischer Ereignisse, die durch ein und dieselbe Wellenfunktion $\Psi_{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r})$ beschrieben werden, also eine reine Quantengesamtheit. Vom quantenmechanischen Gesichtspunkte aus erscheint die Beschreibung des Teilchenzustandes mit Hilfe der Wellenfunktion als vollständig und erschöpfend.

In Wirklichkeit hat man es häufig mit Fällen zu tun, in denen die Gesamtheit von vornherein Teilchen in verschiedenen Zuständen, die durch die voneinander verschiedenen Wellenfunktionen $\Psi_1, \Psi_2, \ldots, \Psi_n$ beschrieben werden, enthält. Dabei sind die Wahrscheinlichkeiten $P_1, P_2, \ldots, P_n$ dieser Zustände vorgegeben. Eine solche Gesamtheit nennt man eine gemischte Gesamtheit.

Es ist augenscheinlich, daß die Größen $P_1, P_2, \ldots, P_n$ die Wahrscheinlichkeiten dafür angeben, daß man in der gemischten Gesamtheit entsprechende, reine Gesamtheiten antrifft, die durch die Wellenfunktionen $\Psi_1, \Psi_2, \ldots, \Psi_n$ charakterisiert sind.

Als Beispiel einer solchen Gesamtheit kann der Fall dienen, in dem die den Glühdraht verlassenden Elektronen keinem Beschleunigungspotential ausgesetzt werden. Dann ist der Impuls der Elektronen nicht fixiert und nur die Temperatur T des Glühdrahts bekannt.

Die Primärelektronen werden in diesem Fall eine MAXWELLverteilung haben. Die Wahrscheinlichkeit, daß der Impuls eines Elektrons zwischen $p_x, p_x + dp_x, p_y, p_y + dp_y, p_z, p_z + dp_z$ liegt, ist dann

$$dP_{\mathfrak{p}} = C e^{-\frac{p^2}{2\mu k T}} dp_x \, dp_y \, dp_z, \tag{14, 6}$$

worin μ die Masse des Elektrons, k die BOLTZMANNsche Konstante und C der Normierungsfaktor $\left(\int dP_{\mathfrak{p}} = 1\right)$ ist. Elektronen, die den Impuls $\mathfrak{p}$ besitzen,

wird man durch eine DE BROGLIE-Welle $\Psi_{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r})$ beschreiben. Daher ist $dP_{\mathfrak{p}}$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Elektron die Wellenfunktion $\Psi_{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r})$ besitzt, das heißt, es wird der reinen Gesamtheit $\Psi_{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r})$ angehören, die ein Teil der ganzen gemischten Gesamtheit ist. Eine solche Gesamtheit kommt bei den Versuchen von STERN und ESTERMANN über die Streuung von He an LiF zustande, wo die Geschwindigkeit der He-Atome im Primärstrahl durch die Ofentemperatur angegeben wird. Bei den Versuchen von DAVISSON und GERMER dagegen können wir die thermischen Geschwindigkeiten der Elektronen gegenüber den Geschwindigkeiten, die sie im Beschleunigungsfeld erfahren, vernachlässigen. Wir können, ohne einen großen Fehler zu begehen, annehmen, daß alle Elektronen den gleichen Impuls $\mathfrak{p}$ besitzen. Daher wird in den letzten genannten Versuchen der Fall einer reinen Gesamtheit verwirklicht, der durch eine Wellenfunktion $\psi_{\mathfrak{p}}$ beschrieben wird.

Wir bemerken, daß häufig bei der Bestimmung des Ausgangszustandes der Teilchen überhaupt keine Messungen vorgenommen werden, sondern bloß angenommen wird, daß eine bestimmte reine oder gemischte Gesamtheit gegeben ist. Die gemachte Annahme wird dann auf Grund der aus ihr folgenden beobachteten und gemessenen Ergebnisse überprüft.

Eine *Wellenfunktion* oder eine *Gruppe von Wellenfunktionen* (im Falle einer gemischten Gesamtheit) *ist somit als eine objektive, vom Beobachter unabhängige Charakteristik einer quantenmechanischen Gesamtheit zu betrachten.*

Zum Schluß weisen wir auf einen weiteren wesentlichen Unterschied zwischen der reinen und gemischten Gesamtheit hin, der unbeachtet bleiben könnte. Aus den gleichen Wellenfunktionen kann sowohl eine reine wie eine gemischte Gesamtheit gebildet werden. Denn sind die Teilzustände $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n, \ldots$ gegeben, so läßt sich aus ihnen eine Wellenfunktion ψ bilden, die eine Überlagerung dieser Zustände darstellt und eine reine Gesamtheit beschreibt:

$$\psi = \sum c_n \psi_n \tag{14, 7}$$

In diese Überlagerung treten die Teilzustände mit bestimmten Phasen und Amplituden ein ($c_n = |c_n|\, e^{i\alpha_n}$, α_n ist die Phase).

Ist andererseits bekannt, daß das System sich im Zustand ψ_1 mit der Wahrscheinlichkeit P_1 und im Zustand ψ_2 mit der Wahrscheinlichkeit P_2 usw. befinden kann, dann haben wir es mit einer gemischten Gesamtheit zu tun, für deren Charakteristik zwei Größenreihen erforderlich sind[1]):

$$\left.\begin{matrix} \psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n, \ldots \\ P_1, P_2, \ldots, P_n, \ldots \end{matrix}\right\}. \tag{14, 8}$$

Wir berechnen nun die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, daß sich das Teilchen um den Punkt x befindet. Im Falle einer reinen Gesamtheit erhalten wir dafür

$$w(x) = |\psi(x)|^2 = \sum |c_n|^2 \, |\psi_n(x)|^2 + \sum_{n \neq m} \sum_{m} c_n^* c_m \, \psi_n^*(x)\, \psi_m(x). \tag{14, 9}$$

---

[1]) Im § 45 wird eine andere Methode zur Beschreibung einer gemischten Gesamtheit mit Hilfe der „Dichtematrix" erläutert, einer Größe, die der Verteilungsfunktion in der klassischen statistischen Mechanik analog ist.

In einer gemischten Gesamtheit muß die entsprechende Wahrscheinlichkeitsdichte wie folgt berechnet werden: Die Wahrscheinlichkeitsdichte, daß sich das Teilchen um den Punkt x im Zustand $\psi_n(x)$ befindet, ist $|\psi_n(x)|^2$. Die Wahrscheinlichkeit für den Zustand $\psi_n(x)$ dagegen ist P_n. Daher ist die Wahrscheinlichkeitsdichte für dieses zusammengesetzte Ereignis $P_n |\psi_n(x)|^2$ und die gesamte Wahrscheinlichkeitsdichte

$$w(x) = \sum_n P_n |\psi_n(x)|^2. \tag{14, 10}$$

Vergleichen wir (14, 9) mit (14, 10), so sehen wir: *In einer reinen Gesamtheit tritt zwischen den einzelnen Teilzuständen eine Interferenz ein (Terme der Form $c_n^* c_m \psi_n^*(x) \psi_m(x)$), während in gemischten Gesamtheiten diese Interferenz fehlt.*

Der Unterschied zwischen reinen und gemischten Gesamtheiten kann also hinsichtlich der Teilzustände analog der Addition von kohärentem und inkohärentem Licht betrachtet werden. Bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeiten in einer reinen Gesamtheit addiert man die Amplituden, in der gemischten Gesamtheit dagegen die Intensitäten.

§ 15. Die Unbestimmtheitsrelation

Wir betrachten nun die wichtigste Eigenschaft quantenmechanischer Gesamtheiten, die in der sogenannten Unbestimmtheitsrelation besteht.

In der klassischen Mechanik interessieren wir uns für die Teilchenbahnen und die Bewegung der Teilchen längs dieser Bahnen.

Man könnte denken, daß die Quantenmechanik eine gewisse statistische Beschreibung der klassischen Bewegung gibt, etwa in der Art, wie es in der klassischen statistischen Mechanik der Fall ist. Wie einfache Überlegungen zeigen, trifft das jedoch nicht zu. Im Bereich der Mikrowelt stehen die mechanischen Größen in anderen Beziehungen zueinander als im Bereich der Makrowelt, d.h. dem der klassischen Mechanik.

Mit dem Begriff der Bewegung eines Teilchens längs einer Bahn wird unvermeidlich vorausgesetzt, daß das Teilchen in jedem Zeitpunkt eine bestimmte Koordinate x und einen bestimmten Impuls p_x besitzt. Die erstere zeigt den Ort des Teilchens an, die zweite Größe, wie sich dieser Ort innerhalb eines unendlich kleinen Zeitintervalls ändert:

$$x + dx = x + \frac{p_x}{m}\, dt = x + v_x\, dt, \tag{15, 1}$$

worin m die Masse und v_x die Geschwindigkeit des Teilchens sind.

Innerhalb einer statistischen Gesamtheit können die Teilchen die verschiedensten Impulse und Koordinaten besitzen. Handelt es sich dabei um eine klassische Gesamtheit, so können aus ihr stets Teilgesamtheiten mit sowohl genau bestimmten Impulsen als auch genau bestimmten Koordinaten herausgetrennt werden. Eine solche Zerlegung gibt es im Bereich einer quantenmechanischen Gesamtheit nicht. Diese Tatsache deutet auf eine von der klassischen vollständig verschiedene Wechselbeziehung zwischen der Lokalisation des Teilchens und seinem Impuls hin.

Um diese wichtigste Eigenart der Mikrovorgänge zu untersuchen, stützen wir uns auf die Versuche über die Beugung von Partikeln. Die grundsätzliche Schlußfolgerung aus diesen Versuchen ist in der DE BROGLIEschen Formel enthalten, die den Impuls mit der Wellenlänge verbindet:

$$p = \frac{2\pi h}{\lambda}. \tag{15, 2}$$

Wenn wir λ als Wellenlänge auffassen, so kann diese Größe, welcher Art die Natur der Wellen auch sein mag, nie eine Funktion der Koordinate sein. Die Aussage „die Wellenlänge im Punkt x ist gleich λ" ist sinnlos, denn ihrer Definition nach ist die Wellenlänge das Charakteristikum einer sinusförmigen Welle, die sich unbegrenzt im Raum fortpflanzt (von $x = -\infty$ bis $x = +\infty$). λ ist also eine „Funktion" der Form der Welle und nicht die Koordinatenfunktion irgendeines Punktes. Daher kann in (15, 2) die rechte Seite keine Funktion der Koordinaten von x sein, und daher ist auch die linke Seite der Gleichung (15, 2), d. h. der Impuls p, keine Funktion der Koordinaten x.

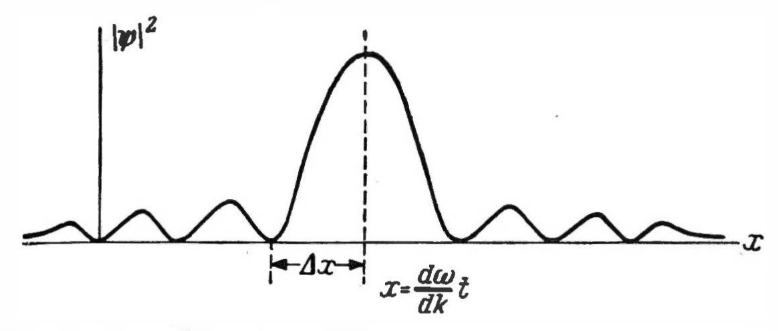


Abb. 12. Die Intensität $|\psi|^2$ der Wellengruppe als Funktion von x für einen bestimmten Zeitpunkt t

So kann man zum Beispiel auch die Frage: „Wie groß ist die Schwingungsfrequenz eines Pendels im gegebenen Zeitpunkt?" nicht beantworten, da der Begriff der Frequenz schon voraussetzt, daß mehrere Pendelschwingungen beobachtet werden müssen.[1])

Daraus folgt, daß unter der Gültigkeit der Beziehung DE BROGLIES (15, 2) *der Teilchenimpuls p keine Funktion der Koordinate x des Teilchens sein kann.* Im Bereich der Mikrowelt hat die Aussage „Der Teilchenimpuls im Punkt x ist gleich p" keinen Sinn.

Dementsprechend gibt es im Quantenbereich keine Gesamtheiten, in denen der Impuls und die Koordinaten der Teilchen gleichzeitig einen genau bestimmten Wert besitzen.

---

[1]) Dieser Vergleich stammt von MANDELSTAM.

Wir wollen diese höchst wichtige Behauptung zuerst für eine Gesamtheit beweisen, die durch eine in § 7 untersuchte Wellengruppe dargestellt wird. Wie dort gezeigt wurde, kann die Wellengruppe

$$\psi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} c(k)\, e^{-i(\omega t - kx)}\, dk \tag{15, 3}$$

ausgedrückt werden (vgl. 7, 9) durch

$$\psi(x, t) = 2c(k_0)\, e^{-i(\omega t - kx)} \cdot \frac{\sin\left[\left(\frac{d\omega}{dk} t - x\right) \Delta k\right]}{\left(\frac{d\omega}{dk} t - x\right)} \tag{15, 4}$$

Die Abb. 12 zeigt die Intensität $|\psi|^2$ einer solchen Wellengruppe für einen bestimmten Zeitpunkt t.

Wir können den doppelten Abstand zwischen dem Maximum von $|\psi|^2$ und dem ersten Minimum als Maß für die Abmessungen der Gruppe ansehen. Wir bezeichnen ihn mit $2\Delta x$. Aus (15, 4) folgt $\Delta x = \pi/\Delta k$. Mit anderen Worten,

$$\Delta x \cdot \Delta k = \pi. \tag{15, 5}$$

Diese rein ondulatorische Beziehung, die für beliebige Wellen gilt, zeigt, daß das Produkt aus der linearen Ausdehnung Δx einer Wellengruppe und dem Intervall Δk der Wellenzahl jener Wellen, aus denen die Gruppe aufgebaut ist, eine konstante Größe und gleich π ist.

Wollen wir z. B. ein sehr kurzes Funksignal (kleines Δx) senden, so werden in ihm mit merklicher Intensität unvermeidlich einzelne, in der Wellenlänge sehr verschiedene monochromatische Wellen vertreten sein. Ein solches Signal kann daher auch von Empfängern aufgenommen werden, die auf andere Wellenlängen abgestimmt sind. Wollen wir also, daß unser Signal nur von ganz bestimmt eingestellten Empfängern aufgefangen wird, so müssen wir nahezu monochromatische, d.h. nach (15, 5) hinreichend lange Signale senden.

Kehren wir jetzt zur Quantenmechanik zurück. Nach der de Broglieschen Gleichung ist $p_x = hk$. Ändert sich daher k im Bereich Δk, so ändert sich der Impuls im Bereich von

$$\Delta p_x = h\,\Delta k. \tag{15, 6}$$

Fassen wir die Wellengruppe (15, 3) als eine de Brogliesche Wellengruppe auf und multiplizieren die Gleichung (15, 5) mit der Planckschen Konstante h, so erhalten wir auf Grund von (15, 6)

$$\Delta p_x \cdot \Delta x = \pi h. \tag{15, 7}$$

Der Sinn von Δp_x und Δx in der Formel (15, 7) geht aus folgendem hervor: Führen wir eine Messung der Koordinaten von Teilchen durch, die sich in

einem durch die DE BROGLIEsche Wellengruppe (15, 3) beschriebenen Zustand befinden, so wird im Zeitpunkt t der Mittelwert der Meßergebnisse der Koordinaten $\bar{x} = \left(\frac{d\omega}{dk}\right) t$ sein. Die Werte der einzelnen Meßresultate dagegen werden zerstreut um $\bar{x}$ liegen, und zwar vorwiegend im Intervall $\pm \Delta x$. Die Größe Δx ist die Unbestimmtheit in der Koordinate x. Messen wir jedoch im gleichen Zustand den Teilchenimpuls p_x, so wird der Mittelwert $\bar{p}_x = p_0 = h k_0$ sein. Die Einzelwerte werden sich um p_0 im Intervall $\Delta p_x = \pm h \Delta k_x$ konzentrieren. Die Größe Δp_x ist die Unbestimmtheit des Impulses p_x.

Daher heißt die Beziehung (15, 7) die *Unbestimmtheitsrelation für den Impuls p_x und die ihm zugeordnete Koordinate x.* Diese Beziehung wurde erstmals von HEISENBERG aufgestellt. Sie stellt eine der grundlegenden Folgerungen der modernen Quantenmechanik dar und zeigt, daß, *je enger die Gruppe,* d. h. *je bestimmter der Wert der Teilchenkoordinaten* (kleines Δx) *ist, um so weniger der Wert des Teilchenimpulses* (großes Δp_x) *bestimmt ist, und umgekehrt.*

Wir wollen zum Beweis der Unbestimmtheitsrelationen für einen beliebigen, durch eine beliebige Wellenfunktion ψ beschriebenen Teilchenzustand übergehen. Der Einfachheit halber beschränken wir uns auf eine Raumdimension; die Verallgemeinerung für eine größere Dimensionszahl bietet nicht die geringsten Schwierigkeiten. Es sei uns irgendein durch die Wellenfunktion $\psi(x)$[1]) dargestellter Teilchenzustand gegeben. Wir nehmen an, daß die Wellenfunktion im Bereich von $-\infty$ bis $+\infty$ auf Eins normiert ist.

Um die Unbestimmtheitsrelationen in strenger Form aufzustellen, müssen wir vor allem ein Maß der Abweichung der einzelnen Meßergebnisse für den Impuls p und die Koordinate x von ihren Mittelwerten $\bar{p}_x$ und $\bar{x}$ wählen, mit anderen Worten, genauer definieren, was wir unter den „Unbestimmtheiten“ Δp_x und Δx verstehen werden.

Als ein solches Maß wählen wir die in der Statistik gebräuchlichen *mittleren Schwankungsquadrate* $\overline{\Delta p_x^2}$ und $\overline{\Delta x^2}$ [2]). Diese Größen werden wie folgt bestimmt: $\bar{x}$ sei der Mittelwert der Größe x. Erhalten wir bei einer Einzelmessung den Wert x, so ist $\Delta x = x - \bar{x}$ die Abweichung des Meßergebnisses vom Mittelwert $\bar{x}$. Der Mittelwert dieser Abweichung ist offensichtlich stets Null:

$$\overline{\Delta x} = \bar{x} - \bar{\bar{x}} = \bar{x} - \bar{x} = 0.$$

Darum wählt man als Maß für die Abweichungen der Einzelmessungen vom Mittel nicht Δx, sondern $\overline{\Delta x^2}$, das Mittel aus dem Quadrat der individuellen Abweichungen. Damit können wir schreiben:

$$\overline{\Delta x^2} = \overline{(x - \bar{x})^2} = \overline{x^2} - \bar{x}^2, \tag{15, 8}$$

$$\overline{\Delta p_x^2} = \overline{(p_x - \overline{p_x})^2} = \overline{p_x^2} - \bar{p}_x^2. \tag{15, 9}$$

---

[1]) Die Zeit t können wir nicht unmittelbar einsetzen, da alles Folgende für einen beliebigen Zeitpunkt gilt.

[2]) Die Größen $\sqrt{\overline{\Delta p_x^2}}$, $\sqrt{\overline{\Delta x^2}}$ nennt man Schwankung oder „Streuung“.

Ohne die Allgemeingültigkeit des Beweises zu verringern, können wir für die weitere Berechnung ein passendes Koordinatensystem wählen. Wir wählen den Koordinatenursprung im Punkt $\bar{x}$. Dann ist $\bar{x} = 0$. Ferner möge sich dieses Koordinatensystem gemeinsam mit dem Verteilungsmittelpunkt $\bar{x}$ fortbewegen. Dann ist auch $\bar{p}_x = 0$. In diesem Koordinatensystem erhalten wir an Stelle von (15, 8) und (15, 9)

$$\overline{\Delta x^2} = \overline{x^2} \tag{15, 10}$$

und

$$\overline{\Delta p_x^2} = \overline{p_x^2}. \tag{15, 10'}$$

Nach den Gleichungen (13, 1) und (13, 11) haben wir

$$\overline{\Delta x^2} = \overline{x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\, x^2\, \psi(x)\, dx, \tag{15, 11}$$

$$\overline{\Delta p_x^2} = \overline{p_x^2} = -h^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \frac{d^2\psi(x)}{dx^2}\, dx. \tag{15, 11'}$$

Unsere Aufgabe besteht nun darin, den Zusammenhang zwischen $\overline{\Delta p_x^2}$ und $\overline{\Delta x^2}$ zu ermitteln. Zu diesem Zweck betrachten wir das Hilfsintegral

$$J(\xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \xi x \psi(x) + \frac{d\psi(x)}{dx} \right|^2 dx, \tag{15, 12}$$

worin ξ eine reelle Hilfsvariable ist. Lösen wir das Quadrat des absoluten Betrages auf, so erhalten wir

$$J(\xi) = \xi^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 |\psi|^2\, dx + \xi \int_{-\infty}^{+\infty} x \left(\frac{d\psi^*}{dx} \psi + \psi^* \frac{d\psi}{dx} \right) dx + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\psi^*}{dx} \frac{d\psi}{dx}\, dx. \tag{15, 13}$$

Zur Abkürzung führen wir folgende Bezeichnungen ein:

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 |\psi|^2\, dx = \overline{\Delta x^2}, \tag{15, 14}$$

$$B = -\int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{d}{dx} (\psi^* \psi)\, dx = \int \psi^* \psi\, dx = 1, \tag{15, 14'}$$

$$C = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\psi^*}{dx} \frac{d\psi}{dx}\, dx = -\int \psi^* \frac{d^2\psi}{dx^2}\, dx = \frac{\overline{\Delta p_x^2}}{h^2} \tag{15, 14''}$$

(hier wurde eine partielle Integration durchgeführt.)[1]) Damit finden wir

$$J(\xi) = A\xi^2 - B\xi + C \geqslant 0. \tag{15, 15}$$

Da $J(\xi)$ überall positiv ist (bei reellem ξ), sind die Wurzeln der Gleichung

$$J(\xi) = 0 \tag{15, 16}$$

komplex. Auf Grund des bekannten Theorems über die Wurzeln quadratischer Gleichungen kann das nur unter der Bedingung der Fall sein, daß

$$4\,AC \geqslant B^2. \tag{15, 17}$$

Setzen wir in diese Ungleichung die Werte für A, B, C aus (15, 14), (15, 14′) und (15, 14″) ein, so gelangen wir zur gesuchten Beziehung zwischen $\overline{\Delta p_x^2}$ und $\overline{\Delta x^2}$:

$$\overline{\Delta p_x^2} \cdot \overline{\Delta x^2} \geqslant \frac{h^2}{4}. \tag{15, 18}$$

Das ist die Unbestimmtheitsrelation in der allgemeinsten und präzisesten Form. Damit ist zugleich bewiesen, daß es *keine quantenmechanischen Gesamtheiten gibt, bei denen das mittlere Schwankungsquadrat für den Impuls $\overline{\Delta p_x^2}$ und die ihm entsprechende Koordinate $\overline{\Delta x^2}$* gleichzeitig Null werden.

Dagegen sehen wir, je geringer das mittlere Schwankungsquadrat für eine dieser Größen wird, um so größer ist sie für die andere. Daraus folgt, daß kein Versuch ersonnen werden kann, der eine physikalische Bestimmung des Paares x, p_x zuließe, da die Möglichkeit für die Verwirklichung eines solchen Versuches die Existenz von Zuständen voraussetzt, bei denen gleichzeitig $\overline{\Delta p_x^2} = 0$ und $\overline{\Delta x^2} = 0$. Das widerspricht der Unbestimmtheitsrelation, die letzten Endes auf der DE BROGLIEschen Gleichung $p = \frac{2\pi h}{\lambda}$ fußt. *Daher müssen Verfahren, die im Gültigkeitsbereich der DE BROGLIEschen Beziehung (dem Bereich der Mikrowelt) zur Messung der Teilchenkoordinaten x oder des Teilchenimpuls p_x vorgenommen werden, einander ausschließen:* Die Teilchen lassen sich nur entweder nach ihren Impulsen oder nach ihren Koordinaten ordnen.

Das äußert sich darin, daß jede Lokalisation des Teilchens zu einer Änderung seines Impulses führt, was von der Quantenmechanik auf statistischem Wege vorausgesagt wird.

Im folgenden Paragraphen wird diese Situation anschaulich erläutert. Die Störung des Impulses bei der Lokalisation macht es unmöglich, den Begriff der Trajektorien bei den Bewegungsvorgängen von Mikroteilchen anzuwenden.

---

[1]) Wir benutzen auch den Umstand, daß die Differentialquotienten von ψ und ψ^* bei $x = \pm\infty$ verschwinden.

Die Quantenmechanik hat es folglich mit grundsätzlich neuartigen Objekten zu tun, die nicht den klassischen Bewegungsgesetzen für Massenpunkte unterworfen sind.

Die Bezeichnung „Unbestimmtheitsrelation" unterstreicht diese Nichtanwendbarkeit: Die Vorstellung „Unbestimmtheit" rührt nur von der unrechtmäßigen Anwendung klassischer Größen auf ihrer Natur nach neuartige Objekte her.

§ 16. Die Veranschaulichung der Unbestimmtheitsrelation

Wir betrachten als erstes die Messung der Teilchenkoordinate mit Hilfe eines Spalts. Dazu beschreiben wir den Anfangszustand durch eine ebene DE BROGLIEsche Welle ψ_p.

Die Welle möge sich in der Richtung der x-Achse fortpflanzen. Dann besitzt der Teilchenimpuls einen genau bestimmten Wert, und zwar

$$p_x = p, \quad p_y = 0, \quad p_z = 0. \tag{16, 1}$$

Wir haben es somit mit einer Gesamtheit von Teilchen mit gegebenem Impuls zu tun. Die Lage der Teilchen (ihre Koordinaten) ist dagegen in dieser Gesamtheit unbekannt: $|\psi_p|^2 = \text{const}$.

Damit sind alle Lagen der Teilchen gleichwahrscheinlich. Wir wollen nun versuchen, wenigstens eine der Teilchenkoordinaten, z. B. y, zu fixieren. Dazu stellen wir einen Schirm mit Spalt senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Wellen so auf, wie es in Abb. 13 gezeigt ist. Die halbe Spaltbreite möge d sein. Geht ein Teilchen durch diesen Spalt, so wird im Augenblick des Durchgangs seine Koordinate durch die Lage des Spaltes mit der Genauigkeit der halben Spaltbreite fixiert. Da der Impuls längs der y-Achse bekannt ist ($p_y = 0$), scheint es im ersten Augenblick, daß wir sowohl den Impuls p_y wie auch die Koordinate y bestimmt hätten. Das trifft aber keineswegs zu. In der angeführten Überlegung wird nicht beachtet, daß am Spalt eine Beugung eintritt: die Wellen werden von der ursprünglichen Fortpflanzungsrichtung abweichen. Zugleich ändert sich beim Einschieben des Schirmes mit dem Spalt auch der Teilchenimpuls und wird anders, als er vor dem Einsetzen des Schirmes war.

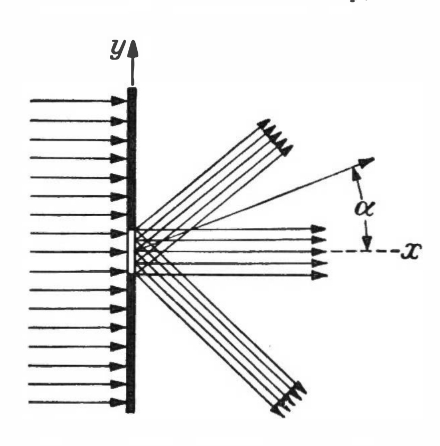


Abb. 13. Zur Messung von p und y: Beugung am Spalt eines Schirmes

Der Mittelwert des Impulses p_y längs der y-Achse bleibt unverändert ($\overline{p_y} = 0$), da die Beugung am Spalt symmetrisch erfolgt. Wir wollen die möglichen Abweichungen des Impulses von diesem Mittelwert Δp_y der Größen-

ordnung nach abschätzen. Lenken wir den Strahl von der x-Achse ab, so nimmt er bald eine Lage ein, die dem ersten Beugungsminimum entspricht (dann folgt das erste Beugungsmaximum usw.). Wir bezeichnen den Winkel, der von der x-Achse und dem erwähnten Strahl gebildet wird, mit α. Dann fällt die größte Intensität der Wellen in den Bereich von $-\alpha$ bis $+\alpha$. Der Winkel α ergibt sich aus der Bedingung, daß in dieser Richtung die von den Spalthälften ausgehenden Strahlen einander löschen (Phasendifferenz π). Bezeichnen wir die Wellenlänge mit λ, so erhalten wir für den uns interessierenden Winkel die bekannte Beziehung

$$\sin\alpha = \frac{\lambda}{2d}. \tag{16, 2}$$

Die halbe Spaltbreite d ist nichts anderes als die Ungenauigkeit Δy, die bei der Messung der Koordinate y zugelassen wird.

Ferner ist $p \cdot \sin\alpha$ die Projektion des Impulses auf die y-Achse. Da die Hauptintensität der DE BROGLIEschen Wellen in den Bereich der Winkel zwischen $-\alpha$ und $+\alpha$ fällt, wird bei der Messung des Impulses die Mehrzahl der Meßergebnisse im Intervall zwischen $-p\sin\alpha$ und $+p\sin\alpha$ liegen, d. h., die Streuung der gemessenen Werte um den Mittelwert $\overline{p_y} = 0$ ist $\Delta p_y = p\sin\alpha$.

Da nach der DE BROGLIEschen Beziehung $p = \frac{2\pi h}{\lambda}$ ist, so erhalten wir, wenn wir in (16, 2) Δp_y statt $\frac{2\pi h \sin\alpha}{\lambda}$ und Δy statt d einsetzen,

$$\Delta p_y \cdot \Delta y = \pi h. \tag{16, 3}$$

Diese Beziehung zeigt, daß, je genauer der Teilchenort ermittelt wird (je kleiner Δy, d. h. je enger der Spalt ist), um so unbestimmter ihr Impuls (um so größer Δp_y) wird, und umgekehrt.[1]

Infolge der Beugung am Spalt wird durch die Messung der Koordinate y der Impuls p_y unbestimmt, d. h., beim Durchgang durch den Spalt erweist sich das Teilchen einer neuen Gesamtheit zugehörig, in der Δp_y nicht mehr gleich Null ist.

---

[1] Wir bemerken, daß wir bei unserer Schlußfolgerung den Umstand benutzt haben, daß sich die Wellenlänge λ und damit auch der Gesamtimpuls p des Teilchens bei der Beugung nicht verändern. Folglich ist bei dieser Betrachtung der größte Wert $\Delta p_y = p$, was einem Teilchen entspricht, das sich den Schirm entlang bewegt. Es könnte daher scheinen, daß wir, nachdem wir uns auf die Genauigkeit $\Delta p_y = p$ beschränkt haben, eine beliebig große Genauigkeit bei der Bestimmung der Koordinate y erreichen können, indem wir die Spaltbreite verringern. Das widerspricht natürlich der Beziehung (15, 6). In Wirklichkeit ist das nicht so. Unsere Betrachtung ist angenähert. Sie trifft nur für die Bedingung zu, daß die Wellenlänge λ in der Größenordnung der Spaltbreite liegt. Mit Verringerung der Spaltbreite kompliziert sich der Charakter des Wellenfeldes hinter dem Schirm. Diesem kann dann nicht mehr eine bestimmte Wellenlänge λ zugeschrieben werden, wie wir das tun. Die Untersuchung dieses Falles zeigt, daß die Beziehung (15, 6) gültig bleibt.

Als weiteres Beispiel kann eine photographische Platte dienen. Betrachten wir eine idealisierte photographische Platte.[1]) Die Idealisierung besteht darin, daß wir die Photoplatte mit einem System fixierter Atome und die Ionisierung eines solchen Atoms mit dem Entstehen einer Abbildung auf der Photoplatte identifizieren. In Wirklichkeit ist die Ionisierung eines der aktiven Atome erst der Beginn jener Prozesse, die schließlich zur Bildung eines auf der Photoplatte entwickelten Kornes („Fleckchens“) führen, das im Versuch beobachtet wird.

Das Atom kann als fixiert oder um eine gewisse Stellung herum langsam beweglich betrachtet werden, wenn es hinreichend schwer ist.[2]) Eine „ideale“ Platte muß aus unendlich schweren Atomen bestehen, die außerdem hinreichend kleine Maße a aufweisen, da die Atommaße a das Gebiet bestimmen, in dem die Ionisation erfolgt.

Später (vgl. § 51) wird gezeigt werden, daß die Wellenfunktion eines in einem Atom befindlichen Elektrons innerhalb einer Strecke der Größenordnung $a = h(2\mu J)^{\frac{1}{2}}$ von Null verschieden ist, worin J die Ionisierungsenergie des Atoms und μ die Elektronenmasse bedeuten. Die Größe a ist von der gleichen Größenordnung wie die Unbestimmtheit in der Lage des Elektrons im Atom. Folglich wird dieses Elektron eine Impulsunbestimmtheit $\Delta p \approx \frac{h}{a}$ besitzen. Wir können in diesem Versuch nichtfeststellen,in welchem Punkt die Ionisierung des Atoms erfolgte, sondern wissen nur, daß die Abmessung des Bereichs, innerhalb dessen der Zusammenstoß erfolgte, annähernd gleich a ist. Daher kann die Koordinate x eines auf die Photoplatte einfallenden Elektrons bestenfalls mit der Genauigkeit $\Delta x \approx a$ bestimmt werden. Da aber andererseits der Stoß an einem Elektron des Atoms vor sich geht, das im Impuls eine Unbestimmtheit der Größenordnung $\Delta p \approx \frac{h}{a}$ besitzt, so wird die gleiche Unbestimmtheit im Impuls Δp_x nach dem Stoß auch jenes Elektron aufweisen, dessen Koordinate wir bestimmen. Multiplizieren wir $\Delta x \approx a$ mit $\Delta p_x \approx \frac{h}{a}$, so erhalten wir wieder

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \approx h. \tag{16, 4}$$

[1]) Das hier beschriebene Schema einer Abbildung wird z. B. in den Versuchen SHDANOWS (vgl. Allgemeine Sitzung d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR vom 1. bis 4. Juli 1946) verwirklicht, der in der Schicht der lichtempfindlichen Emulsion Spuren von Teilchen der kosmischen Strahlung fixiert. Ins gleiche Schema fällt auch die Spurenbildung in der WILSONkammer (s. weiter unten).

[2]) Setzen wir in der Unbestimmtheitsrelation $\Delta p_x = M \Delta v_x$, worin M die Masse des Atoms und v_x seine Geschwindigkeit ist, so erhalten wir tatsächlich $\Delta v_x = \frac{h}{M \Delta x}$. Daraus folgt, daß auch Δx und Δv_x nur dann gleichzeitig klein sein können, wenn M unendlich groß ist. Ein unendlich schweres Teilchen kann folglich eine genau bestimmte Lage einnehmen und dabei auch eine genau bestimmte Geschwindigkeit haben (bzw. in diesem Fall sich in Ruhe befinden).

Die Messung der Koordinaten von Teilchen ist stets mit einer wesentlichen Beeinflussung der Teilchen durch die Meßvorrichtung verbunden. Im vorliegenden Fall des Photographierens von Teilchen stellt die Ionisierung des Atoms die Bedingung für die Möglichkeit dar, die Koordinate zu beobachten. Für diese Ionisierung ist die Energie J erforderlich, die der Energie des Teilchens entnommen wird. War der Primärimpuls der Teilchen gleich p_0, so muß

$$\frac{p_0^2}{2\mu} > J = \frac{h^2}{2\mu a^2} = \frac{h^2}{2\mu\,\overline{\Delta x^2}} \qquad (16, 5)$$

sein, sonst ist das Photographieren unmöglich.

Die Beobachtung von Teilchenspuren in der WILSONkammer entspricht diesem Schema des Photographierens, da die Spur als Ergebnis aufeinanderfolgender Ionisationen der die Kammer füllenden Gasatome entsteht, d. h. eine Reihe aufeinanderfolgender „Photographien" in der oben dargelegten Auffassung darstellt (Abb. 14).[1])

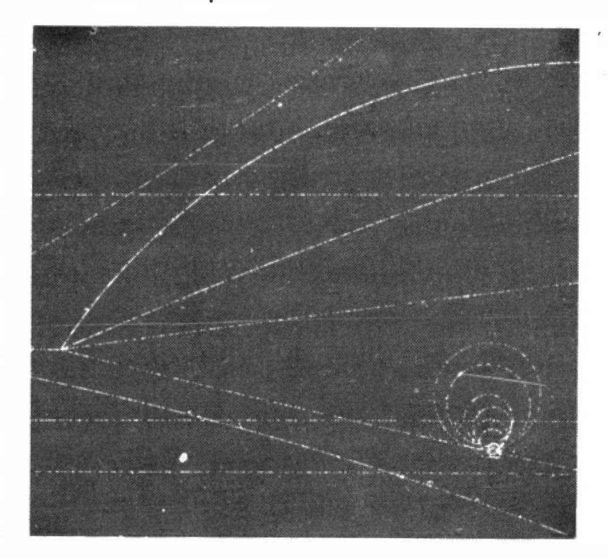


Abb. 14

Aus (16, 5) folgt, daß es zur Erzielung einer Spur in der WILSONkammer erforderlich ist, daß der Impuls p_0 des zu photographierenden Teilchens der Ungleichung $p_0 \gg (2\mu J)^{\frac{1}{2}}$ genügt.

Wir wollen uns jetzt der i n d i r e k t e n Bestimmung der Koordinaten von Partikeln zuwenden. Wir werden zeigen, daß auch in diesem Falle Gesamtheiten entstehen, die der Unbestimmtheitsrelation genügen. Als Beispiel eines indirekten Versuches kann die Ortsbestimmung von Teilchen mit Hilfe eines Mikroskops angeführt werden (Abb. 15). Wir beleuchten ein Teilchen, das sich um $x = 0$ herumbefindet, mit Licht der Wellenlänge λ.

Das Lichtbündel sei parallel der x-Achse. In das Objektiv des Mikroskops

---

[1]) In der WILSONkammer beobachten wir die Partikelspuren nicht an Ionen, sondern an Tröpfchen des sich an den Ionen kondensierenden Dampfes. Während der photographischen Aufnahme der Spur haben die Ionen genügend Zeit, ihre ursprüngliche Lage zu verändern. Daher ist die praktische Genauigkeit der Ermittlung der Teilchenlage in der WILSONkammer unvergleichlich gröber als die durch die Atomausmessung bedingte theoretische Genauigkeit. Sie wird in Wirklichkeit durch die Ausmessungen der Tröpfchen und ihrer Ortsveränderung während der Photoaufnahme bedingt.

gelangt das an dem Teilchen gestreute Licht. Aus der Theorie des Mikroskops ist bekannt, daß die Lage des Teilchens mit einer Genauigkeit von $\Delta x \approx \frac{\lambda}{\sin\varepsilon}$ bestimmt werden kann, worin 2ε der Winkel ist, unter dem das Objektiv vom Standpunkt des Objekts aus gesehen wird.[1]) Somit läßt sich eine Teilchengesamtheit mit $\overline{\Delta x} \approx \frac{\lambda}{\sin\varepsilon}$ aussondern. Bei hinreichend kleinem λ kann die Größe $\overline{\Delta x}$ im Prinzip beliebig klein sein. Aber bei jedem Streuvorgang ändert sich der Impuls des Photons, und die x-Komponente des geänderten Impulses wird innerhalb der Grenzen $\pm \frac{2\pi h}{\lambda} \cdot \sin\varepsilon$ liegen $\left(\text{hier ist } \frac{2\pi h}{\lambda} = \frac{h\omega}{c}\right.$ der Impuls des Photons). Dieser Impuls wird sich auf die Teilchen so übertragen, daß sie Impulse erhalten, die im Bereich $\Delta p_x \approx \left(\frac{2\pi h}{\lambda}\right) \sin\varepsilon$ verteilt liegen. Daraus ist ersichtlich, daß wir bei der Aufstellung einer innerhalb eines kleinen Bereichs Δx lokalisierten Teilchengesamtheit eine sehr hohe Energie aufwenden müssen (kleine λ, große Quanten!) und daß die Gesamtheit mit kleinem Δx ein großes Δp_x aufweisen wird. Multiplizieren wir Δp_x mit Δx, so erhalten wir $\Delta p_x \cdot \Delta x \approx 2\pi h$.[2])

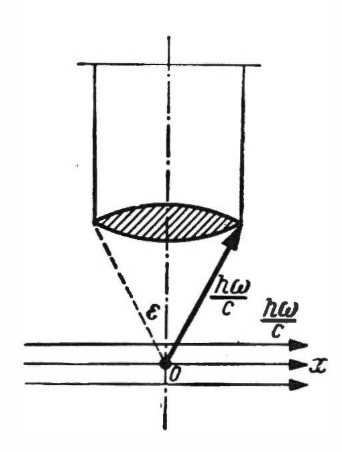


Abb. 15. Bestimmung der Teilchenkoordinaten mit Hilfe eines Mikroskops

Im Falle gebundener Teilchen kann man nur indirekt messen. So wird z. B. die Koordinate eines Elektrons, das sich innerhalb eines Atoms befindet, aus der Streuung eines Bündels freier Teilchen (Elektronen, Röntgenstrahlen) ermittelt. Aber in allen diesen Fällen gelangt man nicht zu Auskünften über den Ort eines einzelnen Elektrons in einem einzelnen Atom, sondern über die Verteilung dieser Orte innerhalb einer großen Gesamtheit von Atomen, die sich im gleichen Zustand befinden, d. h., es wird unmittelbar $|\psi(x)|^2$ gefunden (vgl. die Theorie der Stöße § 79).

Als Abschluß zur Frage der Teilchenkoordinate geben wir noch ein interessantes Beispiel für die Bestimmung solcher Koordinaten. Nehmen wir an, ein

---

[1]) Die Ungenauigkeit $\Delta x \approx \frac{\lambda}{\sin\varepsilon}$ entsteht infolge der Beugung am Objektiv des Mikroskops, s. [36].

[2]) In der nichtrussischen Literatur (vgl. z. B. [29]) ist es üblich, diesen Versuch als einen Versuch an einem einzigen Teilchen aufzufassen. Man kann aber von einem Teilchen nur eine Streuung erhalten (wonach es einer anderen Gesamtheit angehören wird) und aus dem gestreuten Quant zu keinem Urteil über den Ort des Teilchens gelangen (in der Brennebene tritt kein Bild auf). Die richtige mathematische Theorie dieses Versuchs, die von der statistischen Deutung der ψ-Funktion ausgeht, wurde von Mandelstam in seinen Vorlesungen über Quantenmechanik gegeben.

Teilchen sei in einem Kasten mit für das Teilchen undurchdringlichen Wänden eingeschlossen. Die Breite des Kastens sei l. Jetzt rücken wir die Kastenwände zusammen ($l \to 0$). Dann wird die Lage des Kastenmittelpunkts x auch die Lage des Teilchens bestimmen. Nach der Voraussetzung ist der Kasten für das Teilchen undurchdringlich. Die Wellenfunktion des Teilchens ist somit nur innerhalb des Kastens von Null verschieden. Daraus folgt, daß $\overline{\Delta x^2} \approx l^2$ ist. Entsprechend der Verringerung des Kastenvolumens wird die Impulsstreuung anwachsen, $\overline{\Delta p^2} \geqq \frac{h^2}{4l^2}$. In diesem Falle ist $\bar{p} = 0$ und somit die mittlere Energie des Teilchens $E = \frac{\overline{p^2}}{2\mu} \geqq \frac{h^2}{8\mu l^2}$. Das Zusammenschieben des Kastens erfordert also Arbeitsaufwand, der mit wachsender Genauigkeit der Koordinatenmessung unbegrenzt zunimmt ($\Delta x = l \to 0$). Daraus folgt, daß die Energie um so größer wird, je kleiner die Raumabmessungen werden, in denen die Teilchen lokalisiert sind. Der Versuch bestätigt diese eigenartige Schlußfolgerung der Quantentheorie. So besitzen z. B. die Elektronen in den Atomen (Größe der Atomhüllen 10^{-8} bis 10^{-9} cm) eine Energie von 10 bis 100 eV, die Nukleonen der Kerne aber (Größe der Kerne 10^{-13} cm) eine Energie von der Größenordnung 1 MeV.

Wir wenden uns nun der Impulsmessung zu und untersuchen zuerst den Beugungsversuch, den wir der Impulsermittlung zugrunde gelegt haben. Auf Abb. 11 sind ein Gitter, der Primärstrahl (i) und die abgebeugten Strahlenbündel (r, d, ...) dargestellt.

Die Breite des Primärstrahls möge l betragen, und die Gitterkonstante sei d. Die für den Versuch wirksame Anzahl der Gitterstriche ist dann $N = \frac{l}{d}$. Aus der Theorie der Beugung ist bekannt, daß ein solches Gitter zwei um $\Delta\lambda$ auseinanderliegende Wellen gerade noch trennt, wenn

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{N} = \lambda\frac{d}{l} \tag{16, 6}$$

ist. Das ist also das Auflösungsvermögen des Beugungsgitters.[1]) Folglich trennt unser Gitter die ursprüngliche Gesamtheit in zwei Gesamtheiten mit verschiedenen Impulsen, die durch (r) bzw. (d) bezeichnet werden sollen, wenn sich diese Impulse um mehr als

$$\Delta p = \frac{2\pi h\,\Delta\lambda}{\lambda^2} = \frac{2\pi h}{\lambda}\frac{d}{l} \tag{16, 7}$$

voneinander unterscheiden. Damit sich die Bündel trennen lassen (Bedingung für die Durchführbarkeit der Messung), müssen wir mit dem FARADAYkäfig einen Abstand Δx einhalten (gemessen längs des Bündels (r) oder (d)), der

[1]) Vgl. z. B. [36].

größer als $\frac{l}{\alpha}$ ist, worin α der Winkel zwischen den Bündeln (r) und (d) ist. Daher ist $\Delta p\,\Delta x > 2\pi h \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot \frac{1}{\alpha}$. Da d und λ von gleicher Größenordnung sind[1]) und der Winkel α als klein angenommen wird, ist

$$\Delta p \cdot \Delta x > 2\pi h, \tag{16, 8}$$

d.h., das Produkt der Ausmessung Δx des Strahlenbündels (der Bereich der Lokalisierung des Teilchens) und der Unbestimmtheit im Impuls Δp, der durch das endliche Auflösungsvermögen des Gitters bedingt ist, muß größer als $2\pi h$ sein.

Wir bringen noch ein Beispiel, bei dem der Impuls eines Teilchens durch die Streuung auffallenden Lichtes bestimmt wird. Der Einfachheit halber beschränken wir uns auf eine Dimension. p_x möge der Teilchenimpuls vor dem Stoß mit dem Lichtquant sein, p'_x der nach dem Stoß. Die Frequenz des einfallenden Lichtes sei ω, die des gestreuten ω'. Dann folgt aus dem Energiesatz

$$h\,\omega - h\,\omega' = \frac{1}{2\mu}\left(p'^2_x - p^2_x\right) \tag{16, 9}$$

und aus dem Impulssatz

$$\frac{h\,\omega}{c} + \frac{h\,\omega'}{c} = p'_x - p_x. \tag{16, 10}$$

Daraus erhalten wir

$$p_x = \mu c\,\frac{\omega - \omega'}{\omega + \omega'} - \frac{h(\omega + \omega')}{2c}, \tag{16, 11}$$

$$p'_x = \mu c\,\frac{\omega - \omega'}{\omega + \omega'} + \frac{h(\omega + \omega')}{2c}. \tag{16, 11'}$$

Kennen wir somit ω und ω', so können wir den Teilchenimpuls p_x bestimmen. Aber aus diesem Versuch erhalten wir keinerlei Auskunft über die Lage des Teilchens: Der Ort der Streuung ist unbestimmt. Wir könnten diesen Ort mit der Genauigkeit Δx ermitteln, würden wir an Stelle einer monochromatischen Welle ein begrenztes Signal von der Breite Δx verwenden. Aber wie wir wissen, enthält ein solches Signal ein kontinuierliches Spektrum von Frequenzen $\Delta k_x = \frac{\Delta\omega}{c} \approx \frac{\pi}{\Delta x}$. Demzufolge wird der Impuls der Teilchen mit einer Genauigkeit $\Delta p_x = h\,\Delta k_x = \frac{h\,\Delta\omega}{c}$ bestimmt, so daß $\Delta p_x \cdot \Delta x > \pi h$ ist.

Zum Schluß wollen wir noch einen Versuch betrachten, der in der Praxis oft ausgeführt wird. Nehmen wir an, wir wollen den Impuls p eines Neutrons bestimmen, indem wir es mit einem Proton zusammenstoßen lassen. Den

[1]) Bei $\lambda \gg d$ wird überhaupt keine Beugung beobachtet.

Impuls des Protons wollen wir im Ausgangszustand gleich Null annehmen. Nach dem Stoß (wir setzen einen zentralen Stoß voraus) bekommt das Neutron den Impuls Null, während der Impuls des Protons gleich dem Ausgangsimpuls p des Neutrons sein wird (wir nehmen die Massen des Protons und Neutrons als gleich an). Beispielsweise läßt sich mittels einer WILSONkammer im Magnetfeld aus der Krümmung der Protonenspur der Impuls ermitteln. Damit wäre der Primärimpuls des Neutrons gemessen. Aber in diesem Versuch bleibt der Ort des Zusammenstoßes unbekannt. Verwenden wir die WILSONkammer, so könnten wir freilich diesen Ort suchen – es wäre der Anfang der Spur des Protons, das den Stoß empfangen hat. Aber die WILSONkammer gestattet, wie früher klargelegt wurde, die Ermittlung der Lage eines Teilchens und somit auch des Anfangs der Spur mit einer maximalen Genauigkeit $\Delta x \approx a$ (a die Atomabmessungen).[1] Dabei wird der Teilchenimpuls mit einer Genauigkeit $\Delta p = \frac{h}{a}$ bestimmt; d.h., wir können den Impuls des Protons mit keiner größeren als der genannten Genauigkeit erfahren. Damit wird die gleiche Ungenauigkeit auch in die Ermittlung des Impulses des Neutrons hineingetragen. Multiplizieren wir die Unbestimmtheiten, so erhalten wir wieder $\Delta p \cdot \Delta x \geqslant h$.

Diese Beispiele zeigen, daß zwischen der Behauptung der Existenz von Unbestimmtheitsrelationen als Folge der allgemeinen Grundsätze der Quantenmechanik und den Möglichkeiten der Meßvorrichtungen keine Widersprüche bestehen.

§ 17. Die Rolle der Meßvorrichtung

Bei der Untersuchung beliebiger Erscheinungen mittels statistischer Methoden müssen die Meßvorrichtungen, die sowohl zur Fixierung statistischer Gesamtheiten als auch zur Analyse der Verteilung innerhalb dieser Gesamtheiten dienen, selbst außerhalb der Grenzen dieser Gesamtheiten stehen. Mit anderen Worten, ihnen müssen die Elemente des Zufälligen fehlen, die den mit ihrer Hilfe untersuchten statistischen Gesamtheiten eigen sind.[2])

Dabei besteht aber jede Vorrichtung, wie jeder Körper, aus Atomen, Molekülen und ähnlichen Mikrogebilden, die irgendwelche Bewegungen ausführen, d.h. vom Standpunkt der Quantenmechanik aus offensichtlich irgendeiner Quantengesamtheit angehören. Daraus entsteht auf den ersten Blick eine gewisse Schwierigkeit, aus der die Quantenmechanik einen glänzenden Ausweg weist: *Die Meßvorrichtung muß so eingerichtet sein, daß letzten Endes nur ihre klassischen Eigenschaften zur Anwendung gelangen, d.h. solche Eigenschaften, in denen die PLANCKsche Konstante h keine Rolle spielt.*

---

[1]) Das ist die „ideale“ Genauigkeit, die in der Praxis niemals erreicht wird; vgl. die Fußnote auf S. 59.

[2]) Über den Begriff des „Zufälligen“ in der materialistischen Dialektik s. [18].

Eine solche Vorrichtung nennen wir „klassisch" oder „makroskopisch". Ihr Wesen liegt darin, daß sie weitgehend von den quantenhaften statistischen Merkmalen frei ist.

Jeder der im § 16 beschriebenen Versuche zur Ermittlung von p_x und x kann als Beispiel für die „Klassizität" der Meßvorrichtungen betrachtet werden. Als solche dienten unbewegliche Schirme mit Spalten, das schwere Atom der idealen Photoplatte, ein Kasten mit undurchdringlichen und unbeweglichen Wänden, ein Beugungsgitter mit genau fixierten Strichen oder ein beliebiges Spektroskop für die Bestimmung der Wellenlänge des gestreuten Lichts.

Wir betrachteten alle diese Apparate als Objekte der klassischen Physik, d.h., bei Untersuchung ihrer Wirkung ignorierten wir in einem wesentlichen Punkt die PLANCKsche Konstante h. Die Meßanordnungen messen daher klassische, korpuskulare Größen. Den Satz derartiger Größen, der zur Bestimmung der Wellenfunktion ausreichend ist, wollen wir einen *vollständigen Satz* nennen und die Messung selbst eine *vollständige Messung.*

In der klassischen Mechanik besteht die vollständige Messung aus der Messung der Impulse und Koordinaten der Teilchen. Da in der klassischen Mechanik alle Größen zumindest im Prinzip gleichzeitig meßbar sind, kann man sagen, daß in ihr nur eine vollständige Messung existiert.

Haben wir z.B. die rechtwinkligen Koordinaten der Impulse und Koordinaten (p, x) der Teilchen gemessen, so können wir alle anderen Größen, darunter auch die verallgemeinerten Impulse und Koordinaten (P, Q) berechnen, die ebenfalls einen vollständigen Satz von Größen darstellen, und ebensogut die Bewegungen wie (p, x) bestimmen. Es hindert uns nichts daran, durch Komplikation der Messung gleichzeitig sowohl (p, x) wie auch (P, Q) zu messen. Infolge der Eindeutigkeit der klassischen Mechanik werden die berechneten Werte für (P, Q) mit den gemessenen übereinstimmen. Daher ist der Übergang von einem System vollständiger Zuordnung zu einem anderen innerhalb der klassischen Mechanik bedeutungslos.

Im Bereich der Quanten ist die Auswahl eines Satzes von Größen, die ψ und damit zugleich eine quantenmechanische Gesamtheit bestimmt, ebenso wie in der klassischen Mechanik nicht nur auf eine Art möglich.

Der grundsätzliche Unterschied zwischen der Quantenmechanik und der klassischen Mechanik liegt darin, daß die verschiedenen Zuordnungen, ganz allgemein gesagt, einander gegenseitig ausschließen. Dementsprechend existieren in der Quantenmechanik *viele verschiedene vollständige Messungen, die miteinander unvereinbar sind.*

So existiert eine quantenmechanische Gesamtheit, die die Teilchenkoordinaten x, y, z bestimmt, und die in bezug auf eine Vorrichtung eindeutig ist. Das ist einer der möglichen vollständigen Sätze.

Eine solche Gesamtheit ist durch eine Wellenfunktion $\psi_{x'y'z'}(x, y, z)$ (vgl. § 14) charakterisiert, die die Tatsache ausdrückt, daß alle Teilchen der Gesamtheit die Koordinaten $x = x'$, $y = y'$, $z = z'$ besitzen. Ein anderes Beispiel ist eine Gesamtheit mit genauem Impuls $p_x = p'_x$, $p_y = p'_y$, $p_z = p'_z$. Die Wellenfunktion dieser Gesamtheit wird $\psi_{p'_x p'_y p'_z}(x, y, z)$ sein. Diese Gesamtheit ist vom Standpunkt der Quantenmechanik vollständig, unterscheidet sich aber grundsätzlich von der vorhergehenden.

Der Charakter einer quantenmechanischen Gesamtheit ist somit verschieden je nach den Kennzeichen, durch die er bestimmt wird (d. h. je nach der Art des vollständigen Satzes von Größen), und wird sich wesentlich ändern, wenn wir Messungen eines neuen vollständigen Satzes vornehmen, die mit der ursprünglichen unvereinbar sind. Daher darf der Zustand einer quantenmechanischen Gesamtheit nicht als beziehungslos zu jenem vollständigen Satz von Größen aufgefaßt werden, durch die er bestimmt wurde.

Im Zusammenhang damit *müssen die Meßvorrichtungen, die die verschiedenen vollständigen Sätze bestimmen, als „Zählsysteme" aufgefaßt werden, mit deren Hilfe der Zustand einer quantenmechanischen Gesamtheit fixiert wird.*[1])

Das Wesen dieses tiefgreifenden Unterschiedes zwischen der Zustandsbestimmung im klassischen Bereich und im Quantenbereich liegt darin, daß in den klassischen Konzeptionen kein absolutes Maß für die Kleinheit existierte. Die Erforschung der Mikrowelt hat das Bestehen einer Reihe von Atomkonstanten enthüllt, die ein solches Maß geben; die Elementarladung e, die Elementarmasse μ_0 des Elektrons und Positrons, die Massen der einfachsten schweren Teilchen, des Protons m_p und Neutrons m_n, die PLANCKsche Konstante h und andere.

Wir kennen zur Zeit nicht genau jene Grenzen der klassischen Auffassungen und jene neuen Begriffe und Vorstellungen, die sich aus der Existenz der Elementarladung und der Elementarmasse ergeben müssen, aber wir wissen genau, was aus der Existenz des Wirkungsquantums folgt.

Die Existenz des Wirkungsquantums führt zur Beugungserscheinung von Teilchen, die die gleichzeitige Anwendung solcher Größen, wie z. B. p und x, auf die Bewegung der Mikroteilchen unmöglich macht.

Wir untersuchen jetzt, in welcher Weise die Messung auf eine quantenmechanische Gesamtheit einwirkt.

Nehmen wir unsere Gesamtheit als durch die Wellenfunktion $\psi(x)$ gegeben an (reine Gesamtheit).[2]) Untersuchen wir zuerst die Impulsmessung. Dazu entwickeln wir $\psi(x)$ in ein Spektrum DE BROGLIEscher Wellen $\psi_p(x) = \frac{e^{i\frac{px}{h}}}{\sqrt{2\pi h}}$:

$$\psi(x) = \int c(p)\, \psi_p(x)\, dp. \tag{17, 1}$$

Es mögen N Messungen vorgenommen sein. Man finde in N' Fällen einen Wert für p, der bei p' liegt, in N'' Fällen bei p'' und in N''' Fällen bei p''' usw. ($N = N' + N'' + \cdots$). Dann haben wir (vgl. § 14)

$$\frac{N'}{N} = |c(p')|^2 dp', \quad \frac{N''}{N} = |c(p'')|^2 dp'', \quad \frac{N'''}{N} = |c(p''')|^2 dp''', \quad \ldots \tag{17, 2}$$

---

[1]) Das bedeutet natürlich nicht, daß bei Abwesenheit eines Meßgeräts auch keine quantenmechanische Gesamtheit vorhanden ist. Situationen, die eine Gesamtheit fixieren, d. h. einer Messung entsprechen, bestehen in der Natur.

[2]) Nur der Einfachheit halber betrachten wir einen reinen Fall und beschränken uns auf eine einzige Raumdimension x, was aber für die Klärung des Wesens der Frage bedeutungslos ist. Über die Wirkung der Messung auf eine gemischte Gesamtheit vgl. § 44.

Als Ergebnis der durchgeführten Messungen N' bilden die Teilchen eine neue reine Gesamtheit mit $p = p'$, die durch eine neue Wellenfunktion $\psi_{p'}(x)$ gekennzeichnet ist. Daher sondert die Messung aus der ursprünglichen Gesamtheit mit unbestimmtem Impuls Untergesamtheiten mit bestimmten Impulswerten p', p'', p''' aus, die entsprechend durch neue Funktionen $\psi_{p'}(x)$, $\psi_{p''}(x)$, $\psi_{p'''}(x)$, ... charakterisiert sind.

Der Anfangszustand $\psi(x)$ geht in einen der Zustände $\psi_p(x)$ über. Diese Veränderung nennt man die „*Reduktion*" (Rückführung) des Wellenpakets. Physikalisch bedeutet die Reduktion, daß das Teilchen nach der Messung einer neuen reinen Gesamtheit zugehörig erscheint.

Die ganze Gesamtheit, die als Ergebnis der Messungen entstanden ist, wird durch eine Reihe von Wellenfunktionen $\psi_{p'}(x)$, $\psi_{p''}(x)$, $\psi_{p'''}(x)$, ... mit den entsprechenden Wahrscheinlichkeiten

$$|c(p')|^2\,dp', \quad |c(p'')|^2\,dp'', \quad |c(p''')|^2\,dp''', \quad \ldots$$

gekennzeichnet, d. h. stellt eine gemischte Gesamtheit dar.

Die gleiche Situation ergibt sich auch in anderen Fällen. Wir führen noch zwei Beispiele an. Es möge sich um die Messung der Koordinate x handeln. Wir zerlegen $\psi(x)$ in ein Spektrum von Wellenfunktionen, die einen Zustand mit einem bestimmten Wert von x charakterisieren. Eine solche Funktion besitzt die Form $\psi_{x'}(x) = \delta(x' - x)$. Daher lautet die Entwicklung

$$\psi(x) = \int c(x')\,\delta(x - x')\,dx'. \qquad (17, 3)$$

Infolge der Eigenschaften der δ-Funktion folgt daraus sofort $c(x') = \psi(x')$. Wurde in N' Fällen x bei x' gefunden, in N'' Fällen bei x'' usw., so ist

$$\begin{aligned} \frac{N'}{N} &= |c(x')|^2\,dx' = |\psi(x')|^2\,dx', \\ \frac{N''}{N} &= |c(x'')|^2\,dx'' = |\psi(x'')|^2\,dx'', \qquad (17, 4) \\ \frac{N'''}{N} &= |c(x''')|^2\,dx''' = |\psi(x''')|^2\,dx''', \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}$$

Bei jeder Messung wird die ursprüngliche Funktion $\psi(x)$ auf eine der Form $\psi_{x'}(x) = \delta(x - x')$ zurückgeführt.

Diese Reduktion zeigt die Abb. 16.[1])

Wir sehen, daß bei der Koordinatenmessung wieder eine gemischte Gesamtheit entsteht, indem neue reine Untergesamtheiten der Form $\psi_{x'}(x)$, $\psi_{x''}(x)$, ... mit den Wahrscheinlichkeitsdichten $|\psi(x')|^2$, $|\psi(x'')|^2$, ... gegeben sind, d. h. die Wahrscheinlichkeit wie im Falle der Impulsmessung durch die Intensität $|c(x')|^2$ bestimmt wird, mit der der reine Zustand $\psi_{x'}(x)$ im ursprünglichen reinen Zustand $\psi(x)$ vertreten ist (in diesem speziellen Fall ist $c(x') = \psi(x')$).

---

[1]) Wir erinnern (s. § 16), daß die Messung der Koordinate Energie erfordert, die entweder der Meßvorrichtung oder den Teilchen selbst entnommen wird.

Wir werden später (§ 22) zeigen: Wenn eine beliebige mechanische Größe L gemessen werden soll, welche nur die Werte $L_1, L_2, L_3, \ldots L_{n'}, \ldots$ annimmt, muß zur Ermittlung der Wahrscheinlichkeit für $L = L_n$ dann $\psi(x)$ nach den Zuständen $\psi_n(x)$ entwickelt werden. Jeder dieser Zustände ist dadurch gekennzeichnet, daß in ihm die Größe L den einzigen Wert $L = L_n$ besitzt.[1]

Eine solche spektrale Zerlegung kann in der Form

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) \tag{17, 5}$$

geschrieben werden. Dann ist die Zahl der Fälle, in denen $L = L_n$ ist, proportional zu $|c_n|^2$, d. h.

$$\left.\begin{aligned} \frac{N'}{N} &= |c_{n'}|^2, \\ \frac{N''}{N} &= |c_{n''}|^2, \\ \frac{N'''}{N} &= |c_{n'''}|^2, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots, \end{aligned}\right\} \tag{17, 6}$$

und wir erhalten wieder die Reduktion des ursprünglichen Wellenpakets $\psi(x)$ auf einen der Zustände $\psi_n(x)$, und die gesamten Messungen bilden wieder eine gemischte Gesamtheit.

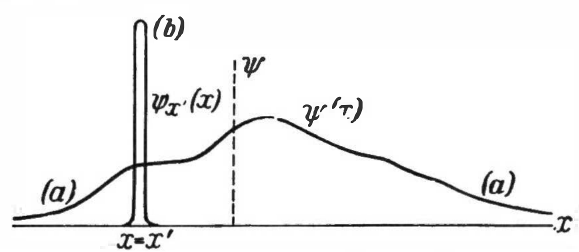


Abb. 16. Die Reduktion eines Wellenpakets $\psi(x)$ (Kurve a) auf $\psi_{x'}(x)$ (Kurve b) nach Messung der Koordinate x, die $x = x'$ ergeben hat

Das untersuchte Verhalten von quantenmechanischen Gesamtheiten bei Messungen ist also allgemeingültig und kann so formuliert werden: *Die Messung verwandelt eine reine Gesamtheit in eine gemischte.*

Diese Umwandlung einer reinen Gesamtheit in eine gemischte ist nichts anderes als *die praktische Verwirklichung der spektralen Zerlegung der ursprünglichen Gesamtheit in das Spektrum der reinen Gesamtheiten, die durch die Meßvorrichtung ausgesondert werden.*

---

[1]) Um die Beispiele zu variieren, nehmen wir hier an, daß die Größe L diskrete Werte $L_1, L_2, \ldots$ besitzt zum Unterschied von den früher betrachteten Fällen p und x, die kontinuierliche Werte hatten.

Die ursprüngliche Gesamtheit, die durch die Vorrichtung „hindurchgeht", wird in zugehörige „Untergesamtheiten" zerlegt, die auf die betreffende Vorrichtung bezogen sind. Daher ist in der Quantenmechanik das Zählsystem – die klassische Meßvorrichtung – nichts anderes als *ein Spektralanalysator von Quantengesamtheiten*, mit dessen Hilfe die Natur der letzteren untersucht wird.

Die wichtigste Eigenart dieser Analysatoren besteht darin, daß *die verschiedenen Analysatoren* (und das liegt in der Natur der Mikrowelt selbst) *einander ausschließende Spektralzerlegungen liefern*, so daß die gleichzeitige Anwendung ergänzender Merkmale auf die Mikroteilchen der Wirklichkeit nicht adäquat ist.

Man darf sich diese Spektralanalysatoren nicht ausschließlich als Laboratoriumsgeräte vorstellen. Im Gegenteil, der Forscher oder Techniker, der ein bestimmtes Gerät auswählt, kombiniert nur das, was in der Natur bereits vorhanden ist, und es wäre unsinnig zu denken, daß bei Abwesenheit eines „Beobachters" die quantenmechanischen Gesamtheiten ihren Sinn verlieren würden.

Wo immer in der Natur eine solche Situation verwirklicht wird, in der die spektrale Zerlegung einer ursprünglichen Gesamtheit eintritt, kommt es zur Bildung neuer Gesamtheiten, die durch neue Merkmale bestimmt sind, d. h., es geht das vor sich, was man als „Störung durch die Messung" zu bezeichnen pflegt. Ob dieser Vorgang von einem Beobachter verfolgt wird oder nicht, steht in keinem Zusammenhang mit der objektiven Erscheinung als solcher.

III. Die Darstellung mechanischer Größen durch Operatoren

§ 18. Lineare selbstadjungierte Operatoren

Wie wir sahen, ist es im Gebiet der Quanten nicht möglich, Impuls und Koordinate von Teilchen gleichzeitig genau zu bestimmen. Dieser Umstand kommt auch in der formalen Seite der Theorie zum Ausdruck: Das mathematische Rüstzeug der Quantenmechanik unterscheidet sich stark von dem der klassischen Mechanik, in der die Angabe eines Größenpaars p, x für ein Teilchen sinnvoll war. Wenn wir jetzt zur genaueren Behandlung dieses Rüstzeugs schreiten, wählen wir als Ausgangspunkt die Ausdrücke für die Mittelwerte der Koordinaten- oder Impulsfunktionen im Zustand $\psi(x, y, z)$, die im § 13 eingeführt wurden. Dort hatten wir für den Mittelwert der Koordinatenfunktion eines Teilchens die Formel (13, 1)

$$\overline{F(x, y, z)} = \int \psi^*(x, y, z)\, F(x, y, z)\, \psi(x, y, z)\, dx\, dy\, dz \qquad (18, 1)$$

und für den Mittelwert der Impulsfunktion die Formel (13, 6)

$$\overline{F(p_x, p_y, p_z)} = \int \psi^*(x, y, z)\, F\left(-ih\frac{\partial}{\partial x}, -ih\frac{\partial}{\partial y}, -ih\frac{\partial}{\partial z}\right) \psi(x, y, z)\, dx\, dy\, dz \qquad (18, 2)$$

erhalten.

Diese Formeln erhalten ein gleiches Aussehen, wenn wir die rechtwinkligen Koordinaten des Impulses p_x, p_y, p_z durch die Operatoren

$$\boldsymbol{p}_x = -ih\frac{\partial}{\partial x}, \quad \boldsymbol{p}_y = -ih\frac{\partial}{\partial y}, \quad \boldsymbol{p}_z = -ih\frac{\partial}{\partial z} \qquad (18, 3)$$

darstellen und dementsprechend (18, 2) in folgender Form schreiben:

$$\overline{F(p_x, p_y, p_z)} = \int \psi^*(x, y, z)\, F(\boldsymbol{p}_x, \boldsymbol{p}_y, \boldsymbol{p}_z)\, \psi(x, y, z)\, dx\, dy\, dz. \qquad (18, 4)$$

Wir gelangen auf diese Weise zur Darstellung einer Funktion des Impulses $F(p_x, p_y, p_z)$ durch den Operator $F(\boldsymbol{p}_x, \boldsymbol{p}_y, \boldsymbol{p}_z)$.

Dieses Ergebnis legt den Gedanken nahe, daß auch andere, kompliziertere mechanische Größen $L(p_x, p_y, p_z, x, y, z)$, die sowohl von den Koordinaten wie von den Impulsen abhängen, durch Operatoren ausgedrückt werden können. Man kann allgemein zeigen, daß alle Wechselbeziehungen zwischen

mechanischen Größen in der Quantenmechanik durch Operatoren einer bestimmten Klasse dargestellt werden können. Darin liegt die grundsätzliche Bedeutung der Einführung von Operatoren in die Quantenmechanik.

Um die Klasse der Operatoren zu bestimmen, die in der Quantenmechanik vorkommen, wenden wir uns zunächst der allgemeinen Definition eines Operators zu. Unabhängig von der konkreten Form werden wir unter einem Operator $\boldsymbol{L}$ ein Symbol verstehen, das anzeigt, auf welche Weise einer jeden Funktion $u(x)$ der untersuchten Klasse eine andere Funktion $v(x)$ zugeordnet ist. Das wird symbolisch als *Produkt* von u und $\boldsymbol{L}$ dargestellt:

$$v = \boldsymbol{L} u. \tag{18, 5}$$

In dieser Gleichung kann $\boldsymbol{L}$ z. B. eine Multiplikation mit x ($\boldsymbol{L} = x$), ein Differenzieren nach x $\left(\boldsymbol{L} = \frac{\partial}{\partial x}\right)$, das Ziehen einer Wurzel $\left(\boldsymbol{L} = \sqrt{}\right)$ u. a. m. bedeuten.

Aus der Vielfältigkeit der für die Darstellung mechanischer Größen denkbaren Operatoren wird im Gebiet der Quantenmechanik nur eine bestimmte Klasse von Operatoren angewandt, und zwar die sogenannten linearen selbstadjungierten (anders ausgedrückt: hermiteschen) Operatoren.

Der Operator $\boldsymbol{L}$ heißt *linear*, wenn er folgende Eigenschaft besitzt:

$$\boldsymbol{L}(c_1 u_1 + c_2 u_2) = c_1 \cdot \boldsymbol{L} u_1 + c_2 \cdot \boldsymbol{L} u_2, \tag{18, 6}$$

worin u_1 und u_2 zwei beliebige Funktionen und c_1, c_2 beliebige Konstanten sind. Es ist klar, daß das Zeichen $\sqrt{}$ keinen linearen Operator darstellt, dagegen ist $\frac{\partial}{\partial x}$ ein linearer Operator.

Die Beschränkung auf lineare Operatoren geht aus dem Prinzip der Zustandsüberlagerung hervor. Die in (18, 6) ausgedrückte Eigenschaft der Linearität eines Operators bedeutet, daß die Anwendung des Operators auf die Überlagerung zweier Funktionen u_1 und u_2 gleich ist der Überlagerung der Funktionen v_1 und v_2 mit $v_1 = \boldsymbol{L} u_1$, $v_2 = \boldsymbol{L} u_2$; d. h., wir fordern, daß bei Anwendung des Operators das Überlagerungsprinzip nicht verletzt wird.

Ein linearer Operator $\boldsymbol{L}$ heißt *selbstadjungiert* (*hermitescher Operator*), wenn die Gleichung

$$\int u_1^*(x) \cdot \boldsymbol{L} u_2(x)\, dx = \int u_2(x) \cdot \boldsymbol{L}^* u_1^*(x)\, dx \tag{18, 7}$$

gilt, worin das Integral über den ganzen Bereich der Variablen zu erstrecken ist und u_1^* und u_2 zwei beliebige Funktionen sind, die einer recht ausgedehnten Funktionsklasse angehören können.[1]) Sind mehrere Variablen vorhanden, so ist unter dx $dx\,dy\,dz\,\ldots$ zu verstehen.

Die Bedeutung des Selbstadjungiertseins liegt, wie wir später sehen werden, darin, daß nur die dieser Bedingung gehorchenden Operatoren fähig sind, reelle (nicht imaginäre), also physikalisch sinnvolle Größen darzustellen.

---

[1]) Sie müssen quadratisch integrabel sein, und an den Grenzen des Integrationsbereichs müssen die Differentialquotienten verschwinden.

Wir wollen die Eigenschaft (18, 7) am Beispiel des Impulsoperators $p_x = -ih\frac{\partial}{\partial x}$ erläutern. Wir haben

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u_1^* \cdot p_x u_2\, dx = -ih\int_{-\infty}^{+\infty} u_1^* \frac{\partial u_2}{\partial x}\, dx$$

$$= \Big[-ihu_1^*\, u_2\Big]_{-\infty}^{+\infty} + ih\int_{-\infty}^{+\infty} u_2 \frac{\partial u_1^*}{\partial x}\, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} u_2 \cdot p_x^* u_1^*\, dx,$$

[da $u_1^*(\pm\infty) = u_2(\pm\infty) = 0$]. Somit ist p_x ein linearer und selbstadjungierter Operator. Es ist leicht zu erkennen, daß der Operator $\frac{\partial}{\partial x}$ linear, aber nicht selbstadjungiert ist, da

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u_1^* \frac{\partial u_2}{\partial x}\, dx = -\int_{-\infty}^{+\infty} u_2 \frac{\partial u_1^*}{\partial x}\, dx \neq +\int_{-\infty}^{+\infty} u_2 \frac{\partial u_1^*}{\partial x}\, dx. \tag{18, 8}$$

Haben wir mehrere Operatoren zur Verfügung, so können wir aus ihnen weitere bilden. Die Methoden des Aufbaus komplizierterer Operatoren aus einfachen gehen aus der Bedeutung der Operatoren selbst hervor und können in Form einfacher algebraischer Relationen festgelegt werden. Betrachten wir zwei lineare selbstadjungierte Operatoren A und B. Als Summe dieser beiden Operatoren wollen wir einen Operator C bezeichnen, so daß

$$C\psi = A\psi + B\psi. \tag{18, 9}$$

Symbolisch schreiben wir das wie folgt:

$$C = A + B. \tag{18, 10}$$

Ist z. B. $A = i\frac{\partial}{\partial x}$ und $B = x$, so folgt aus (18, 9)

$$C = i\frac{\partial}{\partial x} + x.$$

Etwas komplizierter ist die Multiplikation zu definieren. *Unter dem Produkt aus zwei Operatoren A und B werden wir einen solchen Operator C verstehen, daß*

$$C\psi = A(B\psi), \tag{18, 11}$$

d. h., auf ψ muß zuerst der Operator B und auf das Resultat der Operator A angewandt werden. Kann das gleiche Endergebnis durch einen Operator C erzielt werden, dann ist C eben das Produkt von A und B. Symbolisch setzen wir also fest:

$$C = AB. \tag{18, 12}$$

Beispiel: $A = i\frac{\partial}{\partial x}$, $B = x$, dann ist

$$C\psi = A(B\psi) = i\frac{\partial}{\partial x}(x\psi) = i\psi + ix\frac{\partial \psi}{\partial x},$$

woraus folgt:

$$C = i + ix\frac{\partial}{\partial x} = i\left(1 + x\frac{\partial}{\partial x}\right).$$

Wesentlich ist, daß *das Produkt aus Operatoren von der Reihenfolge der Faktoren abhängt.* Im angeführten Beispiel haben wir

$$C'\psi = B(A\psi) = ix\frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad \text{d. h.} \quad C' = ix\frac{\partial}{\partial x}.$$

Sind daher zwei Operatoren A und B gegeben, so kann außer dem Produkt C noch ein anderes Produkt gebildet werden:

$$C' = BA. \tag{18, 12'}$$

Die festgelegten Regeln gestatten die Durchführung von Additionen, Subtraktionen und Multiplikationen von Operatoren genauso, wie das in der gewöhnlichen Algebra geschieht, mit Ausnahme einer Regel: Im allgemeinen darf die Reihenfolge der Faktoren nicht geändert werden. Zum Beispiel ist

$$C = (A - B)(A + B) = A^2 - BA + AB - B^2,$$

aber nicht $A^2 - B^2$.

Eine solche Algebra, in der die Reihenfolge der Faktoren nicht verändert werden darf, heißt *Algebra nichtvertauschbarer Größen*, und die Größen selbst *nichtvertauschbar* (*nicht kommutativ*).

Sind die beiden Produkte C und C' einander gleich,

$$AB - BA = 0, \tag{18, 13}$$

so nennt man die Operatoren A und B *vertauschbar* (*kommutativ*). Im gegenteiligen Fall heißen sie *nichtvertauschbar*. Man nennt den Operator $F = AB - BA$ den Kommutator der Operatoren A und B. Bei der Multiplikation linearer selbstadjungierter Operatoren muß berücksichtigt werden, daß im allgemeinen das Produkt nicht auch ein selbstadjungierter Operator sein muß. Es gilt

$$AB = \frac{1}{2}(AB + BA) + \frac{1}{2}(AB - BA). \tag{18, 14}$$

Unter Verwendung des Selbstadjungiertseins eines jeden der Operatoren A und B kann mit Hilfe von (18, 7) bewiesen werden, daß der Operator

$$F = \frac{1}{2}(AB + BA) \tag{18, 15}$$

selbstadjungiert ist und der Operator

$$G = \frac{1}{2}(AB - BA) \tag{18, 16}$$

diese Eigenschaft nicht besitzt, ausgenommen den Fall vertauschbarer Operatoren, wo $\boldsymbol{G} = 0$ wird. Da ein jeder Operator mit sich selbst vertauschbar ist, so folgt aus dem Gesagten, daß eine beliebige (ganze und positive) Potenz eines linearen selbstadjungierten Operators

$$\boldsymbol{A}^n = \underbrace{\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{A} \cdot \ldots \cdot \boldsymbol{A}}_{n} \tag{18, 17}$$

ein Operator der gleichen Art sein wird.

Unter Anwendung der aufgestellten Regeln können wir, ausgehend von den uns bekannten Operatoren $\boldsymbol{p}_x, \boldsymbol{p}_y, \boldsymbol{p}_z$ der rechtwinkligen Impulskoordinaten (18, 3) und den Operatoren der Teilchenkoordinaten x, y, z, kompliziertere Operatoren $\boldsymbol{L}$ bilden.

§ 19. Die allgemeine Formel für den Mittelwert einer Größe und für das mittlere Schwankungsquadrat

Die Grundidee für die Anwendung von Operatoren in der Quantenmechanik besteht darin, daß jeder mechanischen Größe L in der Quantenmechanik ein sie abbildender, linearer, selbstadjungierter Operator $\boldsymbol{L}$ zugeordnet wird. Symbolisch schreibt man

$$L \to \boldsymbol{L}.$$

Die Frage, welche physikalische Größe dieser oder jener Operator abbildet, wird durch die Natur dieser Größe und die Möglichkeiten zu ihrer Beobachtung entschieden. In den Fällen, bei denen die durch den Operator $\boldsymbol{L}$ abzubildende Quantengröße Eigenschaften analog denen irgendeiner mechanischen Größe L besitzt, wird für beide Größen ein und dieselbe Bezeichnung verwendet.

Wenn beispielsweise die klassische Größe L als Funktion der Impulse und Koordinaten gegeben ist:

$$L = L(p_x, p_y, p_z, x, y, z),$$

so wird der lineare und selbstadjungierte Operator $\boldsymbol{L}$, der nach den Regeln des vorhergehenden Paragraphen aus den Operatoren der Komponenten des Impulses $\boldsymbol{p}_x, \boldsymbol{p}_y, \boldsymbol{p}_z$ und den Operatoren der Koordinaten x, y, z gebildet wird:

$$\boldsymbol{L} = L(\boldsymbol{p}_x, \boldsymbol{p}_y, \boldsymbol{p}_z, \boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}, \boldsymbol{z}),$$

eine quantenmechanische Größe darstellen, deren Eigenschaften denen der klassischen Größe

$$L(p_x, p_y, p_z, x, y, z)$$

analog sind.[1])

[1]) Da die Wellenfunktion als Funktion der Koordinaten x, y, z des Teilchens aufgefaßt wird, läuft die Ausübung der „Operatoren x, y, z“ auf eine einfache Multiplikation mit x, y oder z hinaus, die Ausübung des Operators $\boldsymbol{F}(x, y, z)$ auf die Multiplikation mit $F(x, y, z)$.

Natürlich werden nicht alle linearen und selbstadjungierten Operatoren, die aus p_x, p_y, p_z und x, y, z gebildet sind, Größen darstellen, die eine einfache physikalische Bedeutung haben und einfachen Gesetzmäßigkeiten unterliegen. Dasselbe ist auch in der klassischen Theorie der Fall. Beispielsweise bedeutet die Größe $\frac{p^2}{2m}$ die kinetische Energie und gehorcht bei Abwesenheit äußerer Kräfte einem Erhaltungssatz, während der Größe $p \cdot x^3$ keine allgemeine Bedeutung zukommt und sie daher in der Mechanik keinerlei Rolle spielt.

Die Verbindung zwischen den Operatoren und den Beobachtungsgrößen wird mit Hilfe der Formel für den Mittelwert der Größe L in einer Gesamtheit hergestellt, die durch die Wellenfunktion ψ beschrieben wird. In der Quantenmechanik wird die Annahme gemacht, daß der Mittelwert $\bar{L}$ der Größe L, die durch den linearen, selbstadjungierten Operator L dargestellt wird, in einer durch die Funktion ψ beschriebenen reinen Gesamtheit durch die Formel

$$\bar{L} = \int L\psi^* \cdot \psi \, dx \tag{19, 1}$$

bestimmt wird, wo unter dx das Volumelement im Raum der unabhängigen Variablen zu verstehen ist und das Integral über den ganzen Variabilitätsbereich von x genommen wird. Es ist klar, daß (18, 1) und (18, 2) Spezialfälle von (19, 1) sind. Um (18, 1) aus (19, 1) zu erhalten, muß $L = F(x, y, z)$ gesetzt und unter dx $dx\,dy\,dz$ verstanden werden. Um (18, 2) zu erhalten, muß

$$L = F\left(-ih\frac{\partial}{\partial x}, \quad -ih\frac{\partial}{\partial y}, \quad -ih\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

gesetzt werden. Auf Grund der Eigenschaft der Selbstadjungiertheit des Operators L können wir (19, 1) in der äquivalenten Form

$$\bar{L} = \int \psi \cdot L^* \psi^* \, dx \tag{19, 1'}$$

schreiben. (Dazu nehmen wir in (18, 7) $u_1^* = \psi^*$, $u_2 = \psi$.) Durch Vergleich von (19, 1) mit (19, 1') folgt, daß

$$\bar{L} = \bar{L}^*, \tag{19,2}$$

d. h., der Mittelwert der durch einen selbstadjungierten Operator dargestellten Größe ist reell.

Wir erlangen nähere Kenntnisse über L, wenn wir außer dem Mittelwert $\bar{L}$ auch noch das mittlere Schwankungsquadrat $\overline{\Delta L^2}$ berechnen, das anzeigt, inwieweit im Mittel die einzelnen Meßergebnisse vom Mittelwert abweichen. Wollen wir $\overline{\Delta L^2}$ berechnen, so müssen wir einen Operator aufstellen, der die Größe ΔL^2 darstellt. Die Abweichung vom Mittel wird durch $\Delta L = L - \bar{L}$ definiert. Folglich ist der Operator, der sie darstellt,

$$\Delta L = L - \bar{L}. \tag{19, 3}$$

Da das Schwankungsquadrat $(\Delta L)^2 = (L - \overline{L})^2$ ist, so wird der Operator für $(\Delta L)^2$

$$(\Delta \boldsymbol{L})^2 = (\boldsymbol{L} - \overline{L})^2 \tag{19, 4}$$

sein. Unter Verwendung der allgemeinen Definition (19, 1) des Mittelwertes finden wir

$$\overline{\Delta L^2} = \int \psi^* \cdot (\Delta \boldsymbol{L})^2 \, \psi \, dx. \tag{19, 5}$$

Kennen wir also den Operator $\boldsymbol{L}$, so können wir auch $\overline{\Delta L^2}$ berechnen.

Die Größe $\overline{\Delta L^2}$ muß positiv sein. Das ist leicht zu beweisen, wenn wir die Selbstadjungiertheit des Operators $\boldsymbol{L}$ heranziehen. Da $\overline{L}$ eine Zahl ist, so ist der Operator $\Delta \boldsymbol{L}$ ebenfalls selbstadjungiert. Benutzen wir daher (18, 7) und setzen wir in (19, 5) $\psi^* = u_1^*$, $\Delta \boldsymbol{L} \psi = u_2$, so finden wir

$$\overline{\Delta L^2} = \int (\Delta \boldsymbol{L} \psi)\,(\Delta \boldsymbol{L}^* \psi^*)\, dx = \int |\, \Delta \boldsymbol{L} \psi|^2 \, dx; \tag{19, 6}$$

da aber $|\, \Delta \boldsymbol{L} \psi|^2 \geqq 0$, so folgt aus (19, 6), daß

$$\overline{\Delta L^2} \geqq 0, \tag{19, 7}$$

d. h., wie es auch sein muß, *das mittlere Schwankungsquadrat ist stets positiv oder gleich Null.*

§ 20. Die Eigenwerte und Eigenfunktionen der Operatoren und ihr physikalischer Sinn. Das „Quanteln"

Die Formeln des vorhergehenden Paragraphen geben die Ausdrücke für den Mittelwert $\overline{L}$ und das mittlere Schwankungsquadrat $\overline{\Delta L^2}$ wieder. Diese Formeln sagen nichts darüber aus, welche Werte die Größe L bei den einzelnen Messungen annehmen wird.

Um die möglichen Werte für L zu finden, betrachten wir solche Zustände ψ_L, in denen die uns interessierende Größe nur einen Wert L besitzt. In solchen Zuständen ist die mittlere quadratische Abweichung $\overline{\Delta L^2} = 0$. Folglich haben wir auf Grund von (19, 6) für diese Zustände

$$\int |\, \Delta \boldsymbol{L} \psi_L|^2 \, dx = 0. \tag{20, 1}$$

Da unter dem Integral eine reelle positive Größe steht, so folgt aus (20, 1)

$$|\, \Delta \boldsymbol{L} \psi_L|^2 = 0.$$

Aber der absolute Betrag einer komplexen Zahl ist nur dann gleich Null, wenn die Zahl selbst gleich Null ist. Daher erhalten wir

$$\Delta \boldsymbol{L} \psi_L = 0$$

oder mit Rücksicht auf die Bedeutung des Operators ΔL (19, 3) und den Umstand, daß im untersuchten Zustand $\overline{L} = L$ ist, endgültig

$$L\psi_L = L\psi_L. \qquad (20, 2)$$

Da L einen Operator bedeutet, ist die von uns gefundene Gleichung (20, 2) eine lineare Gleichung zur Ermittlung der Wellenfunktion ψ_L jenes Zustandes, in dem die vom Operator dargestellte Größe den einzigen Wert L besitzt. In den meisten Fällen sind der Operator L ein Differentialoperator und die Gleichung (20, 2) eine lineare homogene Differentialgleichung.

Bekanntlich ist die Lösung einer Differentialgleichung nur dann eindeutig bestimmt, wenn Randbedingungen gegeben sind.[1])

Andererseits gibt bei gegebenen Randbedingungen eine lineare Differentialgleichung $L\psi = L\psi$ im allgemeinen nicht für alle Werte des Parameters L eine nichttriviale (d. h. von Null verschiedene) Lösung, sondern nur für einige besondere: $L = L_1, L_2, L_3, \ldots, L_n, \ldots$ Die entsprechenden Lösungen $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \ldots, \psi_n, \ldots$ nennt man die *Eigenfunktionen* und die Parameterwerte $L_1, L_2, L_3, \ldots, L_n, \ldots$, bei denen diese Lösungen existieren, die *Eigenwerte des Parameters* L der Gleichung.

Das bekannteste Beispiel einer solchen Aufgabe ist die Frage nach den Schwingungen einer an beiden Enden befestigten Saite. Die Bewegungsgleichung hat in diesem Falle die Form

$$\frac{d^2u}{dx^2} + k^2u = 0, \qquad (20, 3)$$

so daß $L = \frac{d^2}{dx^2}$ und $L = -k^2$ ist. Der Bereich, in dem die Lösung gesucht wird, ist $0 \leqq x \leqq l$, worin l die Länge der Saite ist.

Die Randbedingungen sind dann $u = 0$ bei $x = 0$ und $x = l$. Die Eigenfunktionen für eine solche Aufgabe sind $u_n(x) = \sin\frac{\pi n x}{l}$ und die Eigenwerte $L_n = -k_n^2 = -\frac{\pi^2 n^2}{l^2}$, $n = 1, 2, 3 \ldots$[2]).

In der Quantenmechanik wird die Wellenfunktion stets im ganzen Variabilitätsbereich ihrer Argumente definiert (z. B. für $\psi(x, y, z)$ im Bereich: $-\infty < x < +\infty$, $-\infty < y < +\infty$, $-\infty < z < +\infty$). Wir können daher in der Quantenmechanik die Randbedingungen nicht so unmittelbar formulieren, wie es in den klassischen Aufgaben über die Schwingungen von Körpern geschieht.

Es läßt sich jedoch zeigen[3]), daß aus der Forderung nach der Erhaltung der Gesamtzahl der Teilchen einige natürliche Bedingungen für die Wellenfunktionen hervorgehen, die den Randbedingungen gleichbedeutend sind.

---

[1]) Gemeint sind Gleichungen, die keine zeitlichen Ableitungen enthalten, so daß die Angabe von Anfangswerten fortfällt.

[2]) Das Problem der Ermittlung von Eigenwerten ist eingehend behandelt in [15] und [53], III. und IV. Band.

[3]) Siehe Anhang VIII.

Diese Forderung besteht darin, daß die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo im Raum zu finden, nicht von der Zeit abhängen darf, d. h. daß

$$\frac{d}{dt}\int \psi^* \psi \, d\tau = 0\,, \tag{20, 4}$$

wobei hier das Integral über den ganzen Variabilitätsbereich der Argumente der ψ-Funktion genommen wird, so daß es gleich der Wahrscheinlichkeit ist, daß das Teilchen sich irgendwo befindet. Wesentlich ist dabei, daß die Bedingung (20, 4) nur dann erfüllt werden kann, wenn die Wellenfunktion hinreichend „vernünftig" ist, und zwar: 1. wenn sie im ganzen Variabilitätsbereich der Veränderlichen endlich ist, abgesehen vielleicht von einigen (singulären) Punkten, wo sie aber nicht allzu stark[1]) unendlich wird; 2. wenn sie hinreichend oft stetig differenzierbar ist, wobei die Differentialquotienten ebenfalls in einzelnen Punkten nicht allzu steil dem Unendlichen zustreben sollen; 3. wenn sie eindeutig ist. Schärfer, aber für die Zwecke der nichtrelativistischen Quantenmechanik hinreichend, können diese Forderungen wie folgt formuliert werden:

1. Endlichkeit, 2. Stetigkeit und 3. Eindeutigkeit der Wellenfunktion im ganzen Variabilitätsbereich ihrer Argumente.

Diese höchst bescheidenen Ansprüche, die an die Lösungen der Gleichung (20, 2) gestellt werden, führen schon dazu, daß in vielen Fällen Lösungen mit den angeführten Eigenschaften nicht bei allen Werten von L, sondern nur bei einigen ausgesuchten $L = L_1, L_2, L_3, \ldots, L_n, \ldots$ vorkommen. Wir gelangen damit zur Aufgabe, die Eigenfunktionen und Eigenwerte der Gleichung (20, 2) auf Grund der natürlichen Forderungen zu ermitteln, die aus der Bedingung der Erhaltung der Teilchenzahl hervorgehen (20, 4).

Statt von den „Eigenfunktionen einer Gleichung" und „Eigenwerten des Parameters der Gleichung" werden wir in der Regel von den *Eigenfunktionen und Eigenwerten des Operators* **L** sprechen, der die Form der Gleichung (20, 2) bestimmt.

Wir werden annehmen, daß keine anderen Werte der Größe L im Versuch beobachtet werden können als solche, die Eigenwerte des Operators darstellen. Mit anderen Worten, *in der Quantenmechanik wird postuliert, daß die Gesamtheit der Eigenwerte $L_1, L_2, \ldots, L_n, \ldots$ des Operators* **L** *identisch ist mit der Gesamtheit aller möglichen Meßergebnisse der mechanischen Größe L, die durch den Operator* **L** *dargestellt wird.*

Das ist gerade jenes Postulat, mit dessen Hilfe die Verbindung zwischen der Darstellung von Größen durch Operatoren und dem Versuch hergestellt wird: Die Mathematik ermöglicht es, ein System von Eigenwerten vorauszusagen, und der Versuch ermöglicht die Überprüfung, ob die Voraussage der Theorie der Wirklichkeit entpricht.

---

[1]) Verschwindet die Wellenfunktion nicht im Unendlichen (z. B. eine ebene DE BROGLIEsche Welle), so müssen an Stelle von ψ zur Berechnung des Integrals (20, 4) die sogenannten „Eigendifferentiale" eingesetzt werden [siehe Anhang III (12) und (12'), wo die Regel für die Normierung im Unendlichen nicht hinreichend klein werdender Wellenfunktionen aufgestellt ist].

Die den Eigenwerten $L_1, L_2, \ldots, L_n, \ldots$ entsprechenden Zustände werden durch die Eigenfunktionen $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n, \ldots$ definiert. In jedem dieser Zustände ist $\overline{\Delta L^2} = 0$, und die Größe L besitzt nur einen ihrer entsprechenden Werte $L_1, L_2, \ldots, L_n, \ldots$ Die Gesamtheit der möglichen Werte einer Größe werden wir als das Spektrum der Größe bezeichnen.

Das Spektrum kann *diskret* sein, wenn nur einzelne Werte $L_1, L_2, \ldots, L_n, \ldots$ möglich sind, oder *aus einzelnen Bereichen bestehen*, so daß die möglichen Werte für L in den Intervallen $L_1 \leqq L \leqq L_2$, $L_3 \leqq L \leqq L_4$, allgemein $L_n \leqq L \leqq L_{n+1}$ liegen. Es kann schließlich *kontinuierlich* sein, wenn alle Werte von L möglich sind. Sind die möglichen Werte diskret, so sagt man, daß die Größe *gequantelt* ist.

In der einfachen Theorie BOHRS fehlten die Methoden, die es gestatteten, die Frage der möglichen Werte einer bestimmten Größe in allgemeiner Form zu lösen, d. h. die Quantenwerte dieser Größe zu finden. Die moderne Quantenmechanik löst diese Frage vollständig, indem sie sie auf die rein mathematische Aufgabe der Bestimmung der Eigenfunktionen und Eigenwerte von Operatoren, die mechanische Größen darstellen, zurückführt.

Aus der Selbstadjungiertheit des Operators $\boldsymbol{L}$ folgt, daß die beobachteten Werte von L reell sind:

$$L_n = L_n^* \quad \text{oder} \quad L = L^* . \tag{20, 5}$$

In der Tat kann der Eigenwert L_n (oder L) als Mittelwert der Größe L im Eigenzustand ψ_n (oder entsprechend ψ_L) betrachtet werden. Der Mittelwert einer Größe, die durch einen selbstadjungierten Operator dargestellt wird, ist aber reell [s. (19, 2)].

Damit ist die Bedeutung der Selbstadjungiertheit von Operatoren erklärt: *Selbstadjungierte Operatoren stellen reelle Größen dar.*

§ 21. Die Grundeigenschaften der Eigenfunktionen

Wir betrachten nun die wichtigsten Eigenschaften von Funktionen selbstadjungierter Operatoren. Wir beschränken uns zunächst auf den Fall des diskreten Spektrums. Es seien zwei Funktionen u_1 und u_2 gegeben. Diese Funktionen werden *orthogonal* genannt, wenn

$$\int u_1^* u_2 \, dx = 0, \tag{21, 1}$$

worin das Integral über den ganzen Variabilitätsbereich der Veränderlichen genommen ist. Der Einfachheit halber wollen wir alle Variablen mit dem einzigen Buchstaben x bezeichnen.

Wir beweisen nun den Satz, daß die Eigenfunktionen ψ_n und ψ_m eines selbstadjungierten Operators $\boldsymbol{L}$, die zu verschiedenen Eigenwerten L_n und L_m gehören, zueinander orthogonal sind, d. h.

$$\int \psi_m^* \psi_n \, dx = 0. \tag{21, 2}$$

Wegen der Voraussetzung, daß ψ_n und ψ_m Eigenfunktionen sind, können wir schreiben:

$$L\psi_m = L_m\psi_m; \quad L\psi_n = L_n\psi_n. \tag{21, 3}$$

Aus der ersten Gleichung erhalten wir die komplex adjungierte

$$L^*\psi_m^* = L_m\psi_m^*. \tag{21, 3'}$$

(Wir erinnern daran, daß nach (20, 5) $L_m = L_m^*$ ist.) Multiplizieren wir die zweite der Gleichungen (21, 3) mit ψ_m^* und (21, 3') mit ψ_n und ziehen das zweite so erhaltene Produkt vom ersten ab, so bekommen wir

$$\psi_m^* \cdot L\psi_n - \psi_n \cdot L^*\psi_m^* = (L_n - L_m)\,\psi_m^*\psi_n.$$

Integrieren wir diese Gleichung über den ganzen Variabilitätsbereich, so erhalten wir

$$\int \psi_m^* \cdot L\psi_n dx - \int \psi_n \cdot L^*\psi_m^* dx = (L_n - L_m)\int \psi_m^*\psi_n dx.$$

Infolge der Selbstadjungiertheit von L ist die linke Seite gleich Null (in der Gleichung (18, 7), die die Selbstadjungiertheit definiert, ist zu setzen: $\psi_m = u_1$, $\psi_n = u_2$). Folglich ist

$$(L_n - L_m)\int \psi_m^*\psi_n dx = 0. \tag{21,4}$$

Da $L_n \neq L_m$, so ist der Satz und damit die Richtigkeit von (21, 2) bewiesen.

Die Eigenfunktionen eines diskreten Spektrums werden stets quadratisch integrierbar sein, wir können sie daher auf Eins normieren:

$$\int \psi_n^*\psi_n dx = 1. \tag{21,5}$$

Diese Gleichung kann mit der Gleichung (21, 2) vereinigt werden:

$$\int \psi_m^*\psi_n dx = \delta_{mn}, \tag{21,6}$$

worin

$$\left.\begin{aligned} \delta_{mn} &= 1, \quad \text{wenn} \quad n = m; \\ \delta_{mn} &= 0, \quad \text{wenn} \quad n \neq m. \end{aligned}\right\} \tag{21, 7}$$

Die Systeme von Funktionen, die (21, 6) erfüllen, werden wir als *orthogonale und normierte Funktionssysteme* bezeichnen.

In der überwiegenden Mehrzahl von Fällen, die in der Quantenmechanik vorkommen, gehören zum Eigenwert L_n eines Operators L nicht eine Funktion ψ_n, sondern mehrere Eigenfunktionen $\psi_{n1}, \psi_{n2}, \ldots, \psi_{nk}, \ldots, \psi_{nf}, \ldots$ Solche Fälle heißen *entartet*. Wenn dem Wert $L = L_n$ f Eigenfunktionen entsprechen ($f > 1$), so spricht man vom Bestehen einer *f-fachen Entartung*. Der physikalische Sinn der „Entartung" liegt darin, daß ein bestimmter Wert der Größe $L = L_n$ in verschiedenen Zuständen verwirklicht werden kann.

Der von uns bewiesene Satz von der Orthogonalität der Eigenfunktionen bezieht sich nur auf Funktionen, die verschiedenen Eigenwerten zugehörig sind. Im Falle der Entartung beziehen sich die Funktionen $\psi_{nk} (k = 1, 2 \ldots f)$ auf den gleichen Eigenwert L_n:

$$L\psi_{nk} = L_n\psi_{nk}, \quad k = 1, 2, \ldots, f. \tag{21, 8}$$

Sie werden daher im allgemeinen nicht orthogonal sein. Es läßt sich jedoch beweisen[1]), daß diese Funktionen stets so gewählt werden können, daß auch sie orthogonal zueinander sind:

$$\int \psi^*_{nk'}\psi_{nk}\,dx = \delta_{kk'}. \tag{21, 9}$$

Daher kann die Bedingung (21, 6) stets als erfüllt angenommen werden, wenn man unter m und n im allgemeinen Fall nicht einen Index versteht, sondern die Gesamtheit der Indizes, die die Eigenfunktion charakterisieren (z.B. an Stelle von m zwei Indizes m und k', an Stelle von n ebenfalls zwei Indizes n und k).

In dem Falle, wo der Operator L kontinuierliche Eigenwerte besitzt, sind die bewiesenen Sätze nicht unmittelbar anwendbar. Aber auch in diesem Falle besitzen die Eigenfunktionen Eigenschaften, die denen der Funktionen des diskreten Spektrums analog sind.

Die Eigenfunktionen eines kontinuierlichen Spektrums lassen sich nicht durchnumerieren. In diesem Falle hängen die Funktionen vom Eigenwert L wie von einem Parameter ab, so daß wir setzen können:

$$\psi_L(x) = \psi(x, L), \tag{21, 10}$$

worin mit x die Variablen bezeichnet sind, in denen der Operator L ausgedrückt ist.

Die Eigenschaften der Orthogonalität der Eigenfunktionen eines kontinuierlichen Spektrums lassen sich am einfachsten mit Hilfe des besonderen Symbols $\delta(L' - L)$ ausdrücken, das die DIRACsche *δ-Funktion* oder kürzer *δ-Funktion* genannt wird. Diese Funktion besitzt folgende Eigenschaften:

$$\left.\begin{aligned} &\int_a^b f(L')\,\delta(L' - L)\,dL' = 0, \\ &\text{wenn der Punkt } L' = L \text{ außerhalb des Intervalls } (a, b) \text{ liegt,} \\ &\int_a^b f(L')\,\delta(L' - L)\,dL' = f(L), \end{aligned}\right\} \tag{21, 11}$$

wenn der Punkt $L' = L$ innerhalb des Intervalls (a, b) liegt, worin $f(L')$ eine beliebige (hinreichend glatte) Funktion ist. Es läßt sich beweisen[2]), daß die

[1]) Vgl. Anhang II.
[2]) Vgl. Anhang III.

Funktionen $\psi(x, L)$ eines kontinuierlichen Spektrums so normiert werden können, daß

$$\int \psi^* (x, L') \, \psi (x, L) \, dx = \delta (L' - L) . \tag{21, 12}$$

Diese Gleichung ist analog der Gleichung (21, 6), denn aus (21, 11) folgt (unter der Annahme, daß $f(L') = 1$) überall $\delta(L' - L) = 0$, mit Ausnahme des Punktes $L' = L$, wo δ unendlich wird. Somit spielt das Symbol $\delta(L' - L)$ die gleiche Rolle, wie das Symbol δ_{mn} im Falle des diskreten Spektrums.

In der Mathematik wird bewiesen, daß das System der Eigenfunktionen einer sehr ausgedehnten Klasse von Operatoren nicht nur ein System orthogonaler Funktionen, sondern auch ein *vollständiges* System ist.

Das bedeutet, daß eine beliebige Funktion $\psi(x)$, die im gleichen Gebiet der Variablen definiert und den gleichen Grenzbedingungen unterworfen ist wie die Eigenfunktionen $\psi_n(x)$, als Reihe dieser Eigenfunktionen dargestellt werden kann

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) . \tag{21, 13}$$

Unter Zuhilfenahme der Orthogonalität der Funktionen ψ_n können wir die Koeffizienten c_n bestimmen und damit die Reihe finden, die $\psi(x)$ darstellt.[1]

Zu diesem Zweck multiplizieren wir (21, 13) mit $\psi_m^*(x)$ und integrieren über den ganzen Bereich:

$$\int \psi_m^*(x) \, \psi(x) \, dx = \sum_n c_n \int \psi_m^*(x) \, \psi_n(x) \, dx .$$

Infolge der Orthogonalität und Normierung der Funktionen ψ_n werden die Integrale, die unter dem Summenzeichen stehen, gleich δ_{mn} (vgl. 21, 6) und somit

$$\int \psi_m^*(x) \, \psi(x) \, dx = \sum_n c_n \delta_{mn} = c_m .$$

Daraus erhalten wir, indem wir den Index m durch n ersetzen,

$$c_n = \int \psi_n^*(x) \, \psi(x) \, dx . \tag{21, 14}$$

---

[1]) Wir beschränken uns auf den Hinweis der Methode zur Auffindung der Koeffizienten c_n der Reihe (21, 13). Bezüglich der Vollständigkeit des Systems der orthogonalen Funktionen und der Konvergenz der die Funktion $\psi(x)$ darstellenden Reihe vgl. [15]. Der Ausdruck „Vollständigkeit des Systems" (mitunter sagt man „Abgeschlossenheit" des Systems) kann leicht durch folgende Überlegung verdeutlicht werden. Nehmen wir an, wir haben eine Folge orthogonaler Funktionen, die mit der Folge ψ_n übereinstimmt, aber beispielsweise die Funktion $\psi_1 (n = 1)$ nicht enthält. Dieses System von Funktionen $(\psi_2, \psi_3, \ldots, \psi_n, \ldots)$ wird wie das System $(\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n, \ldots)$ orthogonal sein, aber nicht vollständig, da in ihm eine beliebige Funktion (und zwar hier ψ_1) nicht als Reihe dargestellt werden kann. Der Beweis der Vollständigkeit eines Systems besteht gerade darin, das Fehlen solcher Auslassungen nachzuweisen.

Wenn wir also ψ und das System der orthogonalen Funktionen ψ_n kennen, können wir alle Amplituden c_n bestimmen, die in der Reihe (21, 12) vorkommen. Ein Spezialfall solcher Entwicklungen nach orthogonalen Funktionen sind die FOURIERschen Reihen.

Im Falle eines kontinuierlichen Spektrums findet die Entwicklung durch ein Integral statt, das einem FOURIERschen Integral gleicht. Und zwar ist in diesem Fall

$$\psi(x) = \int c(L)\, \psi(x, L)\, dL. \tag{21, 15}$$

Zur Ermittlung der Koeffizienten $c(L)$ multiplizieren wir (21, 15) mit $\psi^*(x, L')$ und integrieren über x:

$$\int \psi^*(x, L')\, \psi(x)\, dx = \int c(L)\, dL \cdot \int \psi^*(x, L')\, \psi(x, L)\, dx$$

$$= \int c(L)\, dL \cdot \delta(L' - L) = c(L').$$

Vertauschen wir hier die Bedeutung der Zeichen L und L', so erhalten wir endgültig

$$c(L) = \int \psi^*(x, L)\, \psi(x)\, dx. \tag{21, 16}$$

Die von uns gefundenen Darstellungen einer beliebigen Funktion in Form der Entwicklungen (21, 13) und (21, 15) nach Eigenfunktionen von Operatoren führen zu einer sehr wichtigen Schlußfolgerung: Ein beliebiger Zustand, der durch eine Wellenfunktion $\psi(x)$ ausgedrückt ist, kann in der Form (21, 13) und (21, 15) durch Überlagerung von Zuständen dargestellt werden, die bestimmten Werten irgendeiner mechanischen Größe entsprechen. In der Tat sind die Zustände ψ_n oder $\psi(x, L)$ ihrer Definition nach Zustände, in denen eine gewisse mechanische Größe L einen bestimmten Wert L_n besitzt (oder L entspricht). Und die Ausdrücke (21, 13) und (21, 15) stellen $\psi(x)$ als Summe (oder Integral) dieser Teilzustände dar.

§ 22. Die allgemeine Methode zur Berechnung der Wahrscheinlichkeiten von Meßresultaten

Im Vorhergehenden wurde gezeigt, wie man den Mittelwert $\bar{L}$ einer beliebigen durch einen Operator L dargestellten Größe findet und wie die möglichen Eigenwerte $L_1, L_2, \ldots, L_n, \ldots$ gefunden werden. Jetzt gehen wir dazu über, die Wahrscheinlichkeit dafür zu berechnen, daß in einem Zustand $\psi(x)$ als Ergebnis einer durchgeführten Messung der mechanischen Größe L der Wert $L = L_n$ festgestellt wird. Die Berechnung benutzt das Prinzip der Überlagerung von Zuständen. Die Eigenfunktionen des Operators L mögen $\psi_n(x)$ sein. Auf Grund der Vollständigkeit und Orthogonalität dieser Funktionen können wir die Wellenfunktion ψ als Überlagerung

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) \tag{22, 1}$$

darstellen. Für die konjugierte Funktion erhalten wir

$$\psi^*(x) = \sum_m c_m^* \psi_m^*(x) \tag{22, 1'}$$

(worin m die gleichen Werte durchläuft wie n).

Setzen wir diese Ausdrücke für ψ und ψ^* in die Formel für den Mittelwert der Größe L im Zustand ψ ein, so finden wir

$$\bar{L} = \int \psi^* \cdot L\psi dx = \sum_n \sum_m c_m^* c_n \int \psi_m^* \cdot L\psi_n \, dx. \tag{22, 2}$$

Da ψ_n Eigenfunktion des Operators L ist, so ist

$$L\psi_n = L_n \psi_n. \tag{22, 3}$$

Unter Verwendung von (22, 3) und der Orthogonalität der Funktionen ψ_m und ψ_n erhalten wir an Stelle von (22, 2)

$$\bar{L} = \sum_n \sum_m c_m^* c_n L_n \delta_{mn} = \sum_n c_n^* c_n L_n,$$

d.h.

$$\bar{L} = \sum_n |c_n|^2 L_n. \tag{22, 4}$$

Ferner erhalten wir, wenn wir (22, 1) mit (22, 1') multiplizieren und über den ganzen Bereich integrieren,

$$1 = \int \psi^* \psi \, dx = \sum_n \sum_m c_m^* c_n \int \psi_m^* \psi_n dx = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \delta_{mn} = \sum_n |c_n|^2$$

oder

$$\sum_n |c_n|^2 = 1. \tag{22, 5}$$

Bezeichnen wir andererseits mit $w(L_n)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine beliebige Größe L einen der möglichen Werte L_n annimmt, so erhalten wir auf Grund der allgemeinen Definition des Mittelwertes

$$\bar{L} = \sum_n w(L_n) L_n \tag{22, 6}$$

mit der Bedingung

$$\sum w(L_n) = 1. \tag{22, 7}$$

Der Vergleich von (22, 6) und (22, 7) mit (22, 4) und (22, 5) zeigt[1]), daß

$$w(L_n) = |c_n|^2. \tag{22, 8}$$

---

[1]) Für einen strengen Vergleich zwischen (22, 6) und (22, 4) muß ein Operator untersucht werden, der eine Funktion von L und bei $L = L_n$ gleich 1 und bei $L \neq L_n$ gleich 0 ist. Das Mittel eines solchen Operators ist nach (22,4) gleich $|c_n|^2$ und nach (22,6) gleich W_n, woraus folgt: $|c_n|^2 = W_n$.

Die Wahrscheinlichkeit, den Wert einer Größe L gleich einem ihrer möglichen Werte L_n zu finden, ist gleich dem Quadrat des absoluten Betrages der Amplitude des Eigenzustandes ψ_n. Mit anderen Worten, diese Wahrscheinlichkeit wird durch die Intensität $|c_n|^2$ bestimmt, mit der der Eigenzustand ψ_n im Zustand ψ vertreten ist.

Bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeit für einen gewissen Wert einer Größe, die ein kontinuierliches Spektrum besitzt, gehen wir völlig analog wie im Falle des diskreten Spektrums vor. Und zwar zerlegen wir den zu untersuchenden Zustand in die Eigenfunktionen $\psi(x, L)$ des Operators $\boldsymbol{L}$:

$$\psi(x) = \int c(L)\, \psi(x, L)\, dL, \tag{22, 9}$$

wobei $\psi(x, L)$ auf die δ-Funktion und $|\psi|^2$ auf Eins normiert sind.

Berechnen wir wieder den Mittelwert $\bar{L}$ im Zustand ψ:

$$\bar{L} = \int \psi^* \cdot \boldsymbol{L}\psi\, dx = \int\int c^*(L')\, \psi^*(x, L')\, dL' \cdot \boldsymbol{L} \int c(L)\, \psi(x, L)\, dL\, dx;$$

da $\psi(x, L)$ Eigenfunktion ist, so ist

$$\boldsymbol{L}\psi(x, L) = L\psi(x, L).$$

Setzen wir dieses Ergebnis in den vorhergehenden Ausdruck für L ein und vertauschen die Reihenfolge der Integration, so erhalten wir

$$\bar{L} = \int\int c^*(L')\, c(L)\, dL'\, dL \cdot L \int \psi^*(x, L')\, \psi(x, L)\, dx$$

und nach (21, 12)

$$\bar{L} = \int\int c^*(L')\, c(L)\, dL'\, dL\, L\delta(L' - L).$$

Auf Grund der Eigenschaften der δ-Funktion folgt hieraus

$$\bar{L} = \int |c(L)|^2\, L\, dL. \tag{22, 10}$$

Auf ähnliche Weise erhalten wir

$$1 = \int \psi^* \psi\, dx = \int dx \int c^*(L')\, \psi^*(x, L')\, dL' \cdot \int c(L)\, \psi(x, L)\, dL$$
$$= \int\int c^*(L')\, c(L)\, dL'\, dL \cdot \delta(L' - L) = \int |c(L)|^2\, dL,$$

d.h.

$$\int |c(L)|^2\, dL = 1. \tag{22, 11}$$

Ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Wert einer beliebigen kontinuierlich veränderlichen Größe zwischen L und $L + dL$ liegt, gleich $w(L)\, dL$, so ist auf Grund der allgemeinen Definition des Mittelwertes

$$\bar{L} = \int w(L)\, L\, dL \tag{22, 12}$$

mit der Bedingung

$$\int w(L)\, dL = 1. \tag{22, 13}$$

Vergleichen wir (22, 12) und (22, 13) mit (22, 10) und (22, 11), so erhalten wir

$$w(L)\,dL = |c(L)|^2\,dL. \qquad (22, 14)$$

Auf diese Weise gelangen wir auch im Falle eines kontinuierlichen Spektrums zu einer statistischen Interpretation der Intensitäten $|c(L)|^2$ der Eigenzustände.[1])

Die oben angeführten Formeln gelten nur für eine reine Gesamtheit, die durch eine Wellenfunktion $\psi(x)$ charakterisiert ist. Für eine gemischte Gesamtheit müssen diese Formeln allgemeiner gefaßt werden.

Wir nehmen eine gemischte Gesamtheit an, die aus reinen $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_\alpha, \ldots$ gebildet ist, die im Verhältnis $P_1, P_2, \ldots, P_\alpha, \ldots$ vermischt sind. Wenn die Wahrscheinlichkeit, einen Wert L_n einer gewissen Größe L zu finden, in der reinen Gesamtheit ψ_α gleich $w_\alpha(L_n)$ ist, so wird die Gesamtwahrscheinlichkeit, $L = L_n$ in der gemischten Gesamtheit zu finden, gleich

$$w(L_n) = \sum_\alpha P_\alpha w_\alpha(L). \qquad (22, 15)$$

Auf ähnliche Weise erhalten wir für eine Größe, die ein kontinuierliches Spektrum besitzt,

$$w(L)\,dL = \sum_\alpha P_\alpha w_\alpha(L)\,dL, \qquad (22, 16)$$

wobei

$$w_\alpha(L_n) = |c_{\alpha n}|^2; \quad w_\alpha(L) = |c_\alpha(L)|^2 \qquad (22, 17)$$

ist. Darin sind $c_{\alpha n}$ bzw. $c_\alpha(L)$ die Amplituden der Eigenfunktionen $\psi_n(x)$ bzw. $\psi(x, L)$ in der Zerlegung von $\psi_\alpha(x)$. Nach den Formeln (22, 15) und (22, 16) ist der Mittelwert $\bar{L}$ in einer gemischten Gesamtheit

$$\bar{L} = \sum_\alpha P_\alpha \bar{L}_\alpha, \qquad (22, 18)$$

worin $\bar{L}_\alpha$ den Mittelwert von L in der reinen Gesamtheit ψ_α bedeutet:

$$\bar{L}_\alpha = \int \psi_\alpha^* \cdot L\psi_\alpha\,dx. \qquad (22, 19)$$

§ 23. Die Bedingungen für die Möglichkeit einer gleichzeitigen Messung verschiedener mechanischer Größen

Wir sahen, daß in der Quantenmechanik keine Teilchenzustände existieren, in denen der Impuls und die ihm entsprechende Koordinate gleichzeitig einen bestimmten Wert haben. In einer gleichen, sich gegenseitig ausschließenden Beziehung stehen auch viele andere Größen zueinander. Denn: Damit

---

[1]) Wir bemerken, daß die Formel (22, 14) die Formel (12,4) für die Impulswahrscheinlichkeit als Spezialfall enthält. In der Tat ist $c\,(p_x, p_y, p_z)$ die Amplitude des Zustandes mit einem bestimmten Impuls, d. h. des Eigenzustandes des Impulsoperators. Daher besitzen $c\,(p_x, p_y, p_z)$ und $c\,(L)$ in (22, 14) einen analogen Sinn. Zum Übergang von (22,14) zu (12,4) genügt es, unter L die drei Impulskomponenten p_x, p_y, p_z und dementsprechend unter dL das Produkt $dp_x\,dp_y\,dp_z$ zu verstehen.

Zustände bestehen, in denen zwei Größen L und M gleichzeitig bestimmte Werte besitzen, d.h. daß $\overline{\Delta L^2}$ und $\overline{\Delta M^2} = 0$ ist, ist es erforderlich, daß die Wellenfunktion eines solchen Zustands eine gemeinsame Eigenfunktion der Operatoren $\boldsymbol{L}$ und $\boldsymbol{M}$ ist. Aber die Gleichungen

$$\boldsymbol{L}\psi_L = L\psi_L \quad \text{und} \quad \boldsymbol{M}\psi_M = M\psi_M \tag{23, 1}$$

für die Eigenfunktionen der Operatoren $\boldsymbol{L}$ und $\boldsymbol{M}$ besitzen im allgemeinen verschiedene Lösungen: $\psi_L \neq \psi_M$.

Daher wird in den Zuständen ψ_L mit einem bestimmten Wert von $L\left(\overline{\Delta L^2} = 0\right)$ die Größe M keinen bestimmten Wert haben $\left(\overline{\Delta M^2} > 0\right)$ und umgekehrt im Zustand ψ_M mit einem bestimmten Wert von $M\left(\overline{\Delta M^2} = 0\right)$ die Größe L keinen bestimmten Wert $\left(\overline{\Delta L^2} > 0\right)$.

Nur in besonderen Fällen haben zwei Größen L und M gleichzeitig je einen bestimmten Wert (dazu muß $\psi_M = \psi_L$ sein). Es läßt sich zeigen, daß die Bedingung dafür, daß zwei Größen L und M stets gleichzeitig bestimmte Werte besitzen, in der *Vertauschbarkeit ihrer Operatoren* $\boldsymbol{L}$ und $\boldsymbol{M}$ besteht. Anders gesagt, muß die Operatorgleichung[1])

$$\boldsymbol{LM} = \boldsymbol{ML} \tag{23, 2}$$

gültig sein. Ist dagegen

$$\boldsymbol{LM} \neq \boldsymbol{ML}, \tag{23, 3}$$

so können die Größen L und M (von Ausnahmefällen abgesehen) nicht gleichzeitig bestimmte Werte besitzen.

Zwei Größen, die durch vertauschbare Operatoren dargestellt werden, können gleichzeitig bestimmte Werte annehmen und sind deshalb – wenigstens im Prinzip – gleichzeitig meßbar.

Zwei Größen, die durch nicht vertauschbare Operatoren dargestellt werden, können nicht gleichzeitig bestimmte Werte besitzen und sind deshalb nicht gleichzeitig meßbar.[2])

Die Messung der einen dieser beiden Größen, der Größe L, führt zum Zustand ψ_L. Messen wir in diesem Zustand M, so erhalten wir einen neuen Zustand ψ_M, der mit dem Ausgangszustand ψ_L nicht übereinstimmt. Anders gesagt: Die Messung der einen der beiden Größen verändert den Zustand des Systems so, daß der Wert der anderen Größe unbestimmt wird.

Wir sehen, daß auch im allgemeinen Fall ein Einfluß der Meßvorrichtung auf den Zustand des Systems besteht, ähnlich dem von uns früher (vgl. §§ 14, 15) untersuchten Beispiel der Messung von Impuls und Koordinate. Daher muß jede Vorrichtung, die in der Quantenmechanik zur Messung mechanischer Größen von Partikeln verwendet wird, sorgfältig untersucht werden, und zwar hinsichtlich der Bedeutung der mit ihrer Hilfe gewonnenen Meßergebnisse und hinsichtlich jener Zustandsänderungen des Systems, zu denen sie führen kann. Alle Urteile dogmatischer Art, die nicht auf einer exakten Analyse der benutzten Apparatur beruhen, können zu Fehlschlüssen führen.

---

[1]) Siehe Anhang IV.

[2]) Vgl. die Fußnote auf S. 90.

§ 24. Die Operatoren der Koordinaten und der Impulse von Partikeln

Wenn wir die Wellenfunktion als Funktion der Teilchenkoordinaten auffassen, so ist der Operator der Teilchenkoordinate x die Zahl x selbst. Die Wirkung des Operators der Funktion $F(x, y, z)$ von den Teilchenkoordinaten reduziert sich einfach auf die Multiplikation von $\psi(x, y, z)$ mit $F(x, y, z)$.

Bei dieser Wahl der Variablen[1]) in der Wellenfunktion werden die Operatoren der rechtwinkligen Koordinaten des Teilchenimpulses nach § 13 folgende sein:

$$p_x = -ih\frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y = -ih\frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z = -ih\frac{\partial}{\partial z} \tag{24, 1}$$

oder in vektorieller Form:

$$\mathfrak{p} = -ih\nabla, \tag{24, 1'}$$

worin ∇ der Operator des Gradienten („Nabla-Operator") ist.

Die Operatoren der Impulse und Koordinaten folgen bestimmten Vertauschungsrelationen, die das Rechnen mit ihnen sehr erleichtern.

Es sei $\psi(x, y, z)$ eine Wellenfunktion. Dann haben wir

$$x(p_x\psi) = x\left(-ih\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) = -ihx\frac{\partial\psi}{\partial x},$$

$$p_x(x\psi) = -ih\frac{\partial}{\partial x}(x\psi) = -ihx\frac{\partial\psi}{\partial x} - ih\psi.$$

Subtrahieren wir die zweite Zeile von der ersten, so finden wir

$$(xp_x - p_x x)\,\psi = ih\psi,$$

d.h.:

$$xp_x - p_x x = ih \tag{24, 2}$$

und auf analoge Weise

$$yp_y - p_y y = ih, \tag{24, 2'}$$

$$zp_z - p_z z = ih. \tag{24, 2''}$$

Diese Vertauschungsrelationen heißen die HEISENBERGschen *Vertauschungsrelationen.*

Es ist leicht zu sehen, daß

$$xp_y - p_y x = 0, \tag{24, 3}$$

$$yp_z - p_z y = 0, \tag{24, 3'}$$

$$zp_x - p_x z = 0 \tag{24, 3''}$$

usw.

---

[1]) Die Möglichkeit einer anderen Wahl unabhängiger Variabler in der Wellenfunktion wird in Kap. VII untersucht.

Auf ähnliche Weise lassen sich die allgemeineren Vertauschungsrelationen zwischen einer beliebigen Funktion $F(x, y, z)$ und den Impulsoperatoren finden. Und zwar ergibt sich

$$\boldsymbol{F p_x} - \boldsymbol{p_x F} = ih \frac{\partial F}{\partial x}, \tag{24, 4}$$

$$\boldsymbol{F p_y} - \boldsymbol{p_y F} = ih \frac{\partial F}{\partial y}, \tag{24, 4'}$$

$$\boldsymbol{F p_z} - \boldsymbol{p_z F} = ih \frac{\partial F}{\partial z}. \tag{24, 4''}$$

Aus den Beziehungen (24, 2) und (24, 4) folgt, daß es keine Zustände gibt, bei denen der Impuls und die ihm zugeordnete Koordinate gleichzeitig bestimmte Werte besitzen. Die Gleichungen (24, 2) und (24, 4) drücken im wesentlichen die uns schon bekannte Unbestimmtheitsrelation in Operatorenschreibweise aus.

Bestimmen wir die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Operators der Impulskoordinate in Richtung einer Achse (z. B. der x-Achse)! Nach dem in § 20 Gesagten besitzt die Gleichung für die Eigenfunktion des Impulsoperators folgende Form:

$$\boldsymbol{p_x} \psi = p_x \psi, \tag{24, 5}$$

worin p_x den Eigenwert darstellt. Berücksichtigt man den Ausdruck für $\boldsymbol{p_x}$, so erhält man

$$-ih \frac{\partial \psi}{\partial x} = p_x \psi. \tag{24, 5'}$$

Diese Gleichung ist leicht zu integrieren, und wir erhalten

$$\psi_{p_x}(x) = N e^{i \frac{p_x x}{h}} \tag{24, 6}$$

worin N eine konstante Zahl ist. Damit diese Lösung überall endlich ist (Stetigkeit und Eindeutigkeit dieser Lösung sind offensichtlich), genügt es, daß p_x eine beliebige reelle Zahl ist. Daher *erhalten wir ein kontinuierliches Spektrum der Eigenwerte von* $\boldsymbol{p_x}$:

$$-\infty < p_x < +\infty. \tag{24, 7}$$

Der Faktor N kann so gewählt werden, daß die Funktion ψ_x auf die δ-Funktion normiert ist. Dazu muß $N = (2\pi h)^{-1/2}$ [1]) gesetzt werden, so daß wir als endgültige normierte und orthogonale Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{p_x}$ erhalten:

$$\psi_{p_x}(x) = \frac{1}{(2\pi h)^{1/2}} e^{i \frac{p_x x}{h}}, \tag{24, 8}$$

$$\int \psi^*_{p'_x}(x)\, \psi_{p_x}(x)\, dx = \delta(p'_x - p_x), \tag{24, 9}$$

[1]) Siehe Anhang III, Formel (20).

d. h., die Eigenfunktionen ψ_x des Impulsoperators sind ebene DE BROGLIEsche Wellen. Das kommt nicht unerwartet, denn daß die DE BROGLIEsche Welle ein Zustand mit einem bestimmten Wert für den Teilchenimpuls ist, war der eigentliche Ausgangspunkt der Quantenmechanik (§ 7, 12).

§ 25. Der Operator des Drehimpulses einer Partikel

Unter dem Drehimpuls eines Teilchens (dem Moment der Bewegungsgröße) versteht man in der klassischen Mechanik das vektorielle Produkt aus dem Radiusvektor $\mathfrak{r}$, der von irgendeinem gewählten Punkt (z. B. dem Kraftmittelpunkt) zum Teilchen führt, und dem Impuls:

$$\mathfrak{m} = \mathfrak{r} \times \mathfrak{p}. \tag{25, 1}$$

In der Mechanik stellt diese Größe ein Bewegungsintegral im Zentralfeld dar. In der Quantenmechanik wird der Drehimpuls durch den Operator

$$\boldsymbol{\mathfrak{m}} = \mathfrak{r} \times \boldsymbol{\mathfrak{p}} \tag{25, 2}$$

dargestellt, worin $\boldsymbol{\mathfrak{p}}$ der vektorielle Operator des Impulses (24, 1') und $\mathfrak{r}$ der Radiusvektor ist. Der Grund einer solchen Wahl für den Operator des Drehimpulses liegt nicht nur in der äußeren Analogie mit dem klassischen Ausdruck (25, 1), sondern auch darin, daß die vom Operator $\boldsymbol{\mathfrak{m}}$ dargestellte Größe ebenfalls ein Integral der Bewegungsgleichungen in einem Feld von Zentralkräften ist (vgl. § 33) und Eigenschaften besitzt, die den Eigenschaften des Drehimpulses in der klassischen Mechanik analog sind.

Die Operatoren der *Projektionen des Drehimpulses auf die Koordinatenachsen* sind, dem Vektorprodukt (25, 2) entsprechend,

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{m}_x &= \boldsymbol{p}_z y - \boldsymbol{p}_y z = ih\left(z\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial z}\right), \\ \boldsymbol{m}_y &= \boldsymbol{p}_x z - \boldsymbol{p}_z x = ih\left(x\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial x}\right), \\ \boldsymbol{m}_z &= \boldsymbol{p}_y x - \boldsymbol{p}_x y = ih\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right), \end{aligned}\right\} \tag{25, 3}$$

und der Operator des *Quadrats des Drehimpulses* ist schließlich

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mathfrak{m}}^2 &= \boldsymbol{m}_x^2 + \boldsymbol{m}_y^2 + \boldsymbol{m}_z^2 \\ &= -h^2\left[\left(z\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 + \left(x\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + \left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right)^2\right] \end{aligned} \tag{25, 4}$$

Nunmehr bestimmen wir die Vertauschungsrelationen für die Komponenten des Drehimpulses. Wir werden diese Relationen später brauchen. Zu-

nächst können sie als Beispiel für die Methoden der Operatorenalgebra dienen. Wir berechnen den Kommutator $G = m_y m_z - m_z m_y$. Wir setzen hier an Stelle von m_y und m_z ihre Ausdrücke nach (25, 3) ein.

Berechnen wir zunächst $m_y m_z$:

$$\begin{aligned} m_y m_z &= (p_z x - p_x z)(p_x y - p_y x) \\ &= p_z x p_x y - p_x z p_x y - p_z x p_y x + p_x z p_y x \\ &= y p_z x p_x - z y p_x^2 - x^2 p_z p_y + z p_y p_x x \end{aligned}$$

(da y und p_z, p_x; z und p_x, p_y; x und p_z, p_y vertauschbar sind). In ähnlicher Weise ist

$$m_z m_y = y p_z p_x x - z y p_x^2 - x^2 p_z p_y + z p_y x p_x .$$

Subtrahieren wir die zweite Gleichung von der ersten, so finden wir

$$m_y m_z - m_z m_y = y p_z (x p_x - p_x x) + z p_y (p_x x - x p_x).$$

Unter Verwendung von (24, 2) bekommen wir

$$m_y m_z - m_z m_y = i h (y p_z - p_y z) = i h m_x .$$

Vertauschen wir x, y, z zyklisch, so erhalten wir alle drei Vertauschungsrelationen:

$$m_y m_z - m_z m_y = i h m_x , \tag{25, 5}$$

$$m_z m_x - m_x m_z = i h m_y , \tag{25, 5'}$$

$$m_x m_y - m_y m_x = i h m_z . \tag{25, 5''}$$

Die Operatoren der Komponenten des Drehimpulses sind somit nicht vertauschbar.

Dagegen *ist jede Komponente des Drehimpulses mit dem Quadrat des Drehimpulses vertauschbar:*

$$m_x \mathfrak{m}^2 - \mathfrak{m}^2 m_x = 0 , \tag{25, 6}$$

$$m_y \mathfrak{m}^2 - \mathfrak{m}^2 m_y = 0 , \tag{25, 6'}$$

$$m_z \mathfrak{m}^2 - \mathfrak{m}^2 m_z = 0 . \tag{25, 6''}$$

Die Beweisführung überlassen wir dem Leser.

Aus diesen Vertauschungsrelationen folgt, daß die Komponenten m_x, m_y, m_z des Drehimpulses nicht gleichzeitig gemessen werden können. In einem Zustand, in dem eine der Komponenten einen bestimmten Wert besitzt $\left(\overline{\Delta m_x^2} = 0\right)$, besitzen die beiden anderen Komponenten keinen bestimmten Wert $\left(\overline{\Delta m_y^2} > 0,\ \overline{\Delta m_z^2} > 0\right)$.[1] Dagegen können eine beliebige Komponente und das Quadrat des Drehimpulses gleichzeitig gemessen werden.

Wir bestimmen jetzt die möglichen Werte der Komponenten des Drehimpulses in irgendeiner willkürlich gewählten Richtung und die möglichen Werte für den „Betrag" des Drehimpulses (genauer, die Werte von $\mathfrak{m}^2$). Zur

[1] Eine Ausnahme bildet der Fall $\mathfrak{m} = 0$, für den $m_x = m_y = m_z = 0$ gilt.

praktischen Lösung dieser Aufgabe führt man Polarkoordinaten ein, indem man eine Richtung als z-Achse wählt. In diesem Koordinatensystem ist

$$x = r \sin\vartheta \cos\varphi, \quad y = r \sin\vartheta \sin\varphi, \quad z = r \cos\vartheta, \tag{25, 7}$$

worin ϑ den Winkel zwischen der z-Achse und dem Radiusvektor $\mathfrak{r}$ und φ den in der xy-Ebene von der x-Achse aus gezählten Winkel bedeuten.

Die etwas umständliche Umrechnung der Formeln (25, 3) von kartesischen Koordinaten auf Polarkoordinaten führt zu folgendem Ergebnis:

$$m_x = + ih \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta} + \operatorname{cotg}\vartheta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right), \tag{25, 8}$$

$$m_y = - ih \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \operatorname{cotg}\vartheta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right), \tag{25, 8'}$$

$$m_z = - ih \frac{\partial}{\partial\varphi}, \tag{25, 8''}$$

$$\mathfrak{m}^2 = - h^2 \nabla^2_{\vartheta,\varphi}, \tag{25, 9}$$

worin $\nabla^2_{\vartheta,\varphi}$ der sogenannte LAPLACE*sche Operator* für die Kugelfläche ist:

$$\nabla^2_{\vartheta,\varphi} = \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}. \tag{25, 10}$$

Da die Operatoren (25, 8) und (25, 9) nur auf die Winkel ϑ, φ wirken, so genügt es, die Wellenfunktion in Abhängigkeit von diesen Winkeln zu betrachten, d. h.

$$\psi = \psi(\vartheta, \varphi). \tag{25, 11}$$

Die Gleichung für die Bestimmung der Eigenwerte des Operators $\mathfrak{m}^2$ ist laut (20, 2) (wir nehmen darin $L = \mathfrak{m}^2$, $L = m^2$ an)

$$\mathfrak{m}^2 \psi = m^2 \psi. \tag{25, 12}$$

Entnehmen wir hier $\mathfrak{m}^2$ aus (25, 9), und setzen wir

$$\lambda = \frac{m^2}{h^2}, \tag{25, 13}$$

so erhalten wir die Gleichung (25, 12) in der Form

$$\frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial\psi}{\partial\vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \lambda\psi = 0. \tag{25, 14}$$

Diese Gleichung müssen wir für den ganzen Bereich der Variablen ϑ, φ $(0 \leqq \vartheta \leqq \pi,\ 0 \leqq \varphi \leqq 2\pi)$ lösen, wobei die uns interessierenden Lösungen *endlich, stetig und eindeutig* sein müssen. Die Gleichung (25, 14) ist die

Differentialgleichung für die Kugelflächenfunktionen. Näheres über diese Funktionen und die Auflösung der Gleichung (25, 14) ist im Anhang V gebracht. Hier beschränken wir uns auf eine kurze Zusammenfassung.

Es ergibt sich, daß Lösungen dieser Gleichung, die den gestellten Bedingungen genügen, nicht bei allen Werten von λ möglich sind, sondern nur, wenn

$$\lambda = l(l+1), \tag{25, 15}$$

worin l eine ganze positive Zahl ist.

Bei einem jeden solchen Wert von l existieren $2l + 1$ Lösungen, die Kugelfunktionen darstellen. Wir bezeichnen sie folgendermaßen:

$$Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{(l-|m|)!\,(2l+1)}{(l+|m|)!\quad 4\pi}}\, P_l^{|m|}(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi}, \tag{25, 16}$$

worin m eine ganze Zahl ist, die auf folgende Werte beschränkt ist:

$$m = 0, \quad \pm 1, \quad \pm 2, \quad \ldots, \quad \pm l; \quad l = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{25, 17}$$

(insgesamt $2l + 1$ Werte). Durch das Zeichen $|m|$ ist der absolute Betrag der Zahl m angegeben. Die Funktion $P_l^{|m|}(\cos\vartheta)$ ergibt sich wie folgt:

$$P_l^{|m|}(\xi) = (1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{d\xi^{|m|}} P_l(\xi), \quad \xi = \cos\vartheta, \tag{25, 18}$$

wobei $P_l(\xi)$ ein sogenanntes LEGENDREsches Polynom ist:

$$P_l(\xi) = \frac{1}{2^l\, l!} \frac{d^l}{d\xi^l}[(\xi^2-1)^l]. \tag{25, 19}$$

Der Faktor, der vor $P_l^{|m|}$ steht, ist so gewählt, daß die orthogonalen Funktionen $Y_{l,m}$ auf der Kugeloberfläche auf Eins normiert sind, d. h.

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l'm'}^* Y_{l,m} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = \delta_{ll'}\delta_{m'm}. \tag{25, 20}$$

(Die Koordinaten ϑ und φ bezeichnen Punkte auf der Kugeloberfläche. Das Element der Kugeloberfläche ist gleich $\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$).

Wir verwenden nun diese Resultate für die Lösung unserer Aufgabe. Wie bereits gesagt, besitzt die Gleichung (25, 14) nur bei den Werten $\lambda = l(l+1)$ eindeutige und endliche Lösungen. Daher werden die Eigenwerte des Operators des Quadrats des Drehimpulses folgende sein:

$$m_l^2 = h^2 l(l+1) \tag{25, 21}$$

und die entsprechenden Eigenfunktionen

$$\psi_{lm}(\vartheta, \varphi) = Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad m = 0, \quad \pm 1, \quad \ldots, \quad \pm l. \tag{25, 22}$$

Dem Eigenwert $\mathfrak{m}_l^2$ (25, 21) entsprechen insgesamt $2l + 1$ Eigenfunktionen, die sich durch den Wert der Zahl m voneinander unterscheiden. Wir haben es also mit einem Fall von *Entartung* (siehe § 21) zu tun. Das Wesen dieser Entartung ist leicht zu erkennen, wenn man berücksichtigt, daß die Eigenfunktionen des Operators des Quadrats des Drehimpulses $\mathfrak{m}^2$ zugleich auch Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{m}_z$ der Komponente des Drehimpulses in der z-Richtung sind. Die Gleichung für die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{m}_z$ ist ja

$$\boldsymbol{m}_z\psi = m_z\psi. \qquad (25, 23)$$

Setzen wir $\boldsymbol{m}_z$ aus (25, 8″) ein, so erhalten wir

$$-ih\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = m_z\psi.$$

Setzt man hier ψ_{lm} ein und berücksichtigt man, daß ψ_{lm} proportional $e^{im\varphi}$ ist, so findet man

$$-ih\cdot im\psi_{lm} = m_z\psi_{lm},$$

d. h., die Gleichung (25, 23) wird durch die Funktion ψ_{lm} erfüllt, wobei die Eigenwerte des Operators $\boldsymbol{m}_z$ folgende sind:

$$m_z = hm, \quad m = 0, \quad \pm 1, \quad \ldots, \quad \pm l. \qquad (25, 24)$$

Daraus folgt, daß bei gegebenem Quadrat des Drehimpulses $\mathfrak{m}_l^2$ (l ist auch gegeben) die Zustände ψ_{lm}, die sich durch den Index m voneinander unterscheiden, Zustände mit verschiedenen z-Komponenten des Drehimpulses darstellen.

Das von uns erhaltene Resultat zeigt, daß die möglichen Werte der absoluten Größe des Drehimpulses und die möglichen Werte seiner Projektionen auf eine beliebige z-Achse (25, 24) gequantelt werden. In der Natur können keine anderen als die angeführten Werte realisiert werden. In Zuständen, bei denen $\mathfrak{m}^2$ und m_z bestimmte Werte annehmen, besitzen m_x und m_y keinen bestimmten Wert (mit Ausnahme des Falles $l = 0$, wo dann $\mathfrak{m}^2 = m_x = m_y = m_z = 0$), da die Funktionen (25, 22) keine Eigenfunktionen der Operatoren $\boldsymbol{m}_x$ und $\boldsymbol{m}_y$ (25, 8), (25, 8′) sind, wovon man sich unmittelbar überzeugen kann. Das geht auch daraus hervor, daß $\boldsymbol{m}_x$, $\boldsymbol{m}_y$ und $\boldsymbol{m}_z$ nicht vertauschbar sind.

Selbstverständlich verhalten sich die für m_x und m_y möglichen Werte genauso wie die für m_z (25, 24), denn die z-Richtung ist durch nichts ausgezeichnet. Um sich von der Richtigkeit unserer Behauptung zu überzeugen, braucht man sich nur vorzustellen, daß die x-Achse oder y-Achse als Polarachse gewählt wurden. Wenn wir in diesem Falle m_x bzw. m_y messen würden, bekämen wir immer wieder einen der Werte von hm ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$), aber dabei entstünde ein neuer Zustand mit einem bestimmten Wert, angenommen z. B. m_x. Das wäre dann ein Zustand mit unbestimmten m_y und m_z, d. h.,

gleichzeitige Messungen der Komponenten des Drehimpulses schließen sich gegenseitig aus: Die Messung einer Komponente macht den Wert der anderen unbestimmt.

Wir weisen auf eine weitere Symmetrieeigenschaft der Eigenfunktionen von Drehimpulsoperatoren hin. Die Operation der Inversion, die in der Ersetzung der Koordinaten x, y, z durch $-x$, $-y$, $-z$ besteht (Spiegelung am Ursprung), entspricht der Ersetzung der Kugelkoordinaten r, ϑ, φ durch $r, \pi-\delta, \varphi$. Bei dieser Koordinatentransformation gehen e^{im} in $e^{im(\pi+\vartheta)} = (-1)^m e^{im\varphi}$ und $P_l^{|m|}(\cos\vartheta)$ in $P_l^{|m|}(-\cos\vartheta) = (-1)^{l+|m|} P_l^{|m|}(\cos\vartheta)$ über [vgl. (25, 18), (25, 19)]. $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ geht also in $(-1)^l\ Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ über, wird also unabhängig von m mit $(-1)^l$ multipliziert. Die Operation der Inversion führt damit zur Multiplikation der Wellenfunktion mit $+1$ bei geradem l und mit -1 bei ungeradem l.

Man sagt, daß Zustände mit $(-1)^l = +1$ (gerades l) positive Parität und Zustände mit $(-1)^l = -1$ (ungerades l) negative Parität besitzen.

Wir weisen darauf hin, daß der Begriff der Parität für allgemeinere Zustände als solche mit vorgegebenem Drehimpuls definiert werden kann (§ 105).

§ 26. Der Operator der Energie und der Hamiltonoperator

a) *Der Operator T der kinetischen Energie.* Experimentell ist erwiesen, daß die kinetische Energie von Partikeln in gleicher Weise mit dem Impuls zusammenhängt, wie das bei den makroskopischen Körpern[1]) der Fall ist, d. h., die kinetische Energie T eines Teilchens mit der Masse μ und dem Impuls $\mathfrak{p}$ ist gleich

$$T = \frac{\mathfrak{p}^2}{2\mu} = \frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \tag{26, 1}$$

Diese Erfahrungstatsache veranlaßt uns, den Operator der kinetischen Energie wie folgt zu schreiben:

$$\boldsymbol{T} = \frac{\boldsymbol{\mathfrak{p}}^2}{2\mu} = \frac{1}{2\mu}(\boldsymbol{p}_x^2 + \boldsymbol{p}_y^2 + \boldsymbol{p}_z^2). \tag{26, 2}$$

Setzen wir hier für die Operatoren $\boldsymbol{p}_x, \boldsymbol{p}_y$ und $\boldsymbol{p}_z$ die Werte aus (24, 1) ein, so finden wir

$$\boldsymbol{T} = -\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2, \tag{26, 2'}$$

worin ∇^2 der Laplaceoperator ist $\left(\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$. Auf Grund dieser Auswahl werden die Eigenwerte des Operators $\boldsymbol{T}$ gleich (26, 1) sein, wenn man p_x, p_y, p_z als die Eigenwerte der Impulsoperatoren $\boldsymbol{p}_x, \boldsymbol{p}_y$ und $\boldsymbol{p}_z$ betrachtet.

---

[1]) Dieser Umstand ist übrigens in den de Broglieschen Grundbeziehungen bereits verwertet (siehe § 7).

Die Gleichung für die Eigenfunktionen $\psi(x, y, z)$ des Operators $\boldsymbol{T}$ lautet

$$\boldsymbol{T}\psi = T\psi. \tag{26, 3}$$

Sie wird durch eine Funktion erfüllt, die eine ebene DE BROGLIEsche Welle darstellt:

$$\psi_T(x, y, z) = \frac{1}{(2\pi h)^{3/2}} e^{i\frac{p_x x + p_y y + p_z z}{h}}. \tag{26, 4}$$

Diese Funktion ist auch die Eigenfunktion der Impulsoperatoren, so daß die kinetische Energie T gleichzeitig mit den Impulsen p_x, p_y und p_z meßbar ist (selbstverständlich sind die Operatoren $\boldsymbol{T}$, $\boldsymbol{p}_x$, $\boldsymbol{p}_y$ und $\boldsymbol{p}_z$ untereinander vertauschbar). Der Operator $\boldsymbol{T}$ kann leicht in einem beliebigen krummlinigen Koordinatensystem dargestellt werden. Dazu genügt es, den LAPLACE-operator ∇^2 in dem betreffenden Koordinatensystem aufzuschreiben. Im Polarkoordinatensystem z. B. erhält der Operator ∇^2 die Form

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\nabla^2_{\vartheta, \varphi}}{r^2}, \tag{26, 5}$$

wofür $\nabla^2_{\vartheta, \varphi}$ aus (25, 10) zu entnehmen ist.

Setzen wir ∇^2 aus (26, 5) in (26, 2') ein und berücksichtigen wir (25, 9), so erhalten wir

$$\boldsymbol{T} = \boldsymbol{T}_r + \frac{\mathfrak{m}^2}{2\mu r^2}, \tag{26, 6}$$

worin $\mathfrak{m}^2$ der Operator des Quadrats des Drehimpulses und $\boldsymbol{T}_r$ gleich ist:

$$\boldsymbol{T}_r = -\frac{h^2}{2\mu} \cdot \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) \tag{26, 7}$$

Der Operator $\boldsymbol{T}_r$ kann als Operator der kinetischen Energie betrachtet werden, die *der Bewegung längs des Radiusvektors* entspricht, während $\frac{\mathfrak{m}^2}{2\mu r^2}$ der Operator der kinetischen Energie der *Transversal*bewegung ist.[1])

b) *Der Operator $\boldsymbol{H}$ der Gesamtenergie.* Wir bemerken vor allem, daß der Operator $\boldsymbol{U}$ der potentiellen Energie, da letztere nur eine Funktion der Teilchenkoordinaten x, y, z ist, einfach gleich $U(x, y, z)$ ist. In der klassischen Mechanik ist die Gesamtenergie gleich der Summe der potentiellen und der kinetischen Energie.

In gleicher Weise ist in der Quantenmechanik der Operator, der die Gesamtenergie darstellt, gleich der Summe der Operatoren der kinetischen und der potentiellen Energie, d. h.

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{T} + U(x, y, z). \tag{26, 8}$$

---

[1]) (26,6) entspricht der Darstellung der kinetischen Energie in der klassischen Mechanik in der Form

$$T = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\mathfrak{m}^2}{2\mu r^2},$$

wobei p_r die radiale Impulskomponente ist.

Die Form der potentiellen Energie $U(x, y, z)$ wird wie in der klassischen Mechanik experimentell bestimmt und kennzeichnet ein auf das Teilchen einwirkendes Kraftfeld.

Wir bemerken, daß in der Quantenmechanik nicht gesagt werden kann, die Gesamtenergie sei die Summe der kinetischen und potentiellen Energie. Die kinetische Energie ist eine Funktion der Impulse, die potentielle eine Funktion der Koordinaten.

Wie wir wissen, gibt es keine Zustände quantenmechanischer Gesamtheiten, in denen Impulse und Koordinaten gleichzeitig definierte Werte annehmen.

Man kann daher die Gesamtenergie nicht messen, indem man die kinetische und die potentielle Energie getrennt mißt.[1])

Die Gesamtenergie muß unmittelbar als Ganzes gemessen werden. Die möglichen Werte der Gesamtenergie eines Teilchens hängen von der Art von $U(x, y, z)$ ab, d. h. von der Art des Teilchens und vom Kraftfeld, in dem es sich bewegt. Das Auffinden dieser Werte stellt eine der wichtigsten Aufgaben der Quantenmechanik dar und wird später behandelt werden.

Die gesamte, durch Impulse und Koordinaten ausgedrückte Energie nennt man in der klassischen Mechanik die HAMILTONfunktion. Wir haben den Operator T der kinetischen Energie durch die Impulsoperatoren (mit Hilfe von (26, 2)) dargestellt und werden daher den Operator H auch als Operator der HAMILTONfunktion oder, kürzer, als HAMILTONoperator bezeichnen.

§ 27. Der HAMILTONoperator

Der Begriff des HAMILTONoperators läßt sich auch auf nichtkonservative Systeme ausdehnen. Er ist daher etwas allgemeiner als der Begriff der mechanischen Energie.

In der klassischen Mechanik bestehen einfache Regeln für die Aufstellung einer HAMILTONfunktion. Ihre Form wird durch die Natur des mechanischen Systems, d. h. die Natur der Teilchen und durch ihre Wechselwirkung untereinander und mit dem äußeren Feld bestimmt. Kennt man diese HAMILTONfunktion, so lassen sich leicht die Bewegungsgleichungen für ein beliebiges Koordinatensystem finden.

Ähnliche Regeln für die Aufstellung des HAMILTONoperators bestehen auch in der Quantenmechanik.

Wir beschränken uns vorläufig auf die Untersuchung der Bewegung eines einzelnen Teilchens in einem äußeren Kraftfeld und werden erst später (§ 102) die HAMILTONfunktion für ein Teilchensystem untersuchen.

Zwei wichtige Fälle müssen unterschieden werden, daß die Kräfte nicht von der Teilchengeschwindigkeit abhängen und daß sie von ihr abhängig sind. Im ersten Falle ist die Kraft nur eine Funktion der Teilchenkoordinaten

---

[1]) Die Operatoren T und U sind natürlich nicht miteinander vertauschbar, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man die Vertauschungsregel (24,4) anwendet. Daraus folgt, daß T und U nicht gleichzeitig für den gleichen Zustand ψ definiert werden können.

und der Zeit und kann als der Gradient einer Funktion $U(x, y, z, t)$ dargestellt werden, die wir als Potential[1]) bezeichnen werden:

$$\mathfrak{F} = -\nabla U(x, y, z, t). \tag{27, 1}$$

Hängen die Kräfte nicht von der Zeit ab, so ist $U(x, y, z)$ nichts anderes als die potentielle Energie des Teilchens. In diesem Fall stimmt die HAMILTONfunktion mit der gesamten Teilchenenergie überein und ist gleich $T + U(x, y, z)$. Der entsprechende HAMILTONoperator ist dann (26, 8) und stimmt mit dem Operator der Gesamtenergie überein. Im allgemeineren Fall ist die HAMILTONfunktion die Summe der kinetischen Energie T und des Potentials U: $H = T + U(y, x, z, t)$. Da U jetzt nicht mehr die potentielle Energie ist, so ist auch H nicht mehr die Gesamtenergie des Systems.

In voller Analogie mit dem klassischen Ausdruck der HAMILTONfunktion bildet man in der Quantenmechanik den HAMILTONoperator in diesem Falle in der Form

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{T} + U(x, y, z, t), \tag{27, 2}$$

worin U das Potential ist.

Es bleibt noch der Fall zu untersuchen, in dem die Kräfte von der Teilchengeschwindigkeit abhängen. Die einzigen in der Mikrowelt bekannten Kräfte dieser Art sind die im elektromagnetischen Feld bestehenden Kräfte (*die Lorentzkraft*). Es genügt daher, die HAMILTONfunktion für die Bewegung eines geladenen Teilchens (mit der Ladung e und der Masse μ) in einem beliebigen elektromagnetischen Feld zu untersuchen.

Wie aus der Feldtheorie bekannt ist, kann ein beliebiges elektromagnetisches Feld $\mathfrak{E}$ (elektrische Feldstärke) und $\mathfrak{H}$ (magnetische Feldstärke) mit Hilfe eines skalaren Potentials V und eines Vektorpotentials $\mathfrak{A}$ beschrieben werden, wobei

$$\mathfrak{E} = -\nabla V - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t}, \tag{27, 3}$$

$$\mathfrak{H} = \operatorname{rot} \mathfrak{A}. \tag{27, 4}$$

Die klassische HAMILTONfunktion H, die zu richtigen Gleichungen für die Bewegung in einem elektromagnetischen Feld führt, hat die Form

$$H = \frac{1}{2\mu}\left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2 + eV, \tag{27, 5}$$

worin $\mathfrak{p}(p_x, p_y, p_z)$ der Vektor des verallgemeinerten Impulses ist [so daß $\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A} = \mu\mathfrak{v}$, wobei $\mathfrak{v}$ die Teilchengeschwindigkeit, aber $\mathfrak{p} \neq \mu\mathfrak{v}$ ist![2])]

---

[1]) Wir bemerken noch, daß wir bei der Darstellung der Kraft als Gradient von U Wirbelfelder ausschließen (wo $\operatorname{rot} \mathfrak{F} \neq 0$ ist). Kräfte solcher Art, die nicht von der Geschwindigkeit abhängen, sind jedoch in der Mechanik der Partikeln (Mikroteilchen) unbekannt.

[2]) Siehe Anhang VI.

Es ergibt sich, daß wir in der Quantenmechanik den richtigen HAMILTON-operator erhalten, wenn wir unter $\mathfrak{p}$ den Impulsoperator $\mathfrak{p} = -ih\nabla$ verstehen, d. h., der HAMILTONoperator ist in diesem Falle

$$H = \frac{1}{2\mu}\left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2 + eV. \tag{27, 6}$$

Sind außer den elektromagnetischen Kräften noch andere, durch das Potential U gekennzeichnete Kräfte vorhanden, so wird der allgemeine Ausdruck für den HAMILTONoperator

$$H = \frac{1}{2\mu}\left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2 + eV + U. \tag{27, 7}$$

Wir entwickeln jetzt den Operator $\left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2$. Wir erhalten

$$\left(\mathfrak{p} = \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2 = \left(p_x - \frac{e}{c}A_x\right)^2 + \left(p_y - \frac{e}{c}A_y\right)^2 + \left(p_z - \frac{e}{c}A_z\right)^2. \tag{27, 8}$$

Auf Grund der Definition für die Multiplikation von Operatoren ist

$$\left(p_x - \frac{e}{c}A_x\right)^2 = \left(p_x - \frac{e}{c}A_x\right)\left(p_x - \frac{e}{c}A_x\right) = p_x^2 - \frac{e}{c}p_xA_x - \frac{e}{c}A_xp_x + \frac{e^2}{c^2}A_x^2.$$

Ferner haben wir auf Grund von (24, 4):

$$p_xA_x - A_xp_x = -ih\frac{\partial A_x}{\partial x}$$

und daher

$$\left(p_x - \frac{e}{c}A_x\right)^2 = p_x^2 - \frac{2e}{c}A_xp_x + \frac{ihe}{c}\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{e^2}{c^2}A_x^2.$$

Machen wir dasselbe mit den beiden übrigen Gliedern von (27, 8) und addieren die Resultate, so finden wir

$$H = \frac{1}{2\mu}\mathfrak{p}^2 - \frac{e}{\mu c}(\mathfrak{A}\mathfrak{p}) + \frac{ihe}{2\mu c}\operatorname{div}\mathfrak{A} + \frac{e^2}{2\mu c^2}\mathfrak{A}^2 + eV + U. \tag{27, 9}$$

Der Operator der HAMILTONfunktion oder der Energie wird, wie aus dem in diesem und vorhergehenden Paragraphen Besprochenen hervorgeht, durch zwei Umstände bestimmt: 1. durch die Natur des Teilchens (im allgemeinen Fall des Teilchensystems (vgl. § 102)) und 2. durch die Natur der auf das Teilchen einwirkenden Felder.

Dieser Operator ist für die Mechanik von grundsätzlicher Bedeutung, da wir im Grunde genommen bei seiner Wahl mathematisch alle Besonderheiten des zu untersuchenden Systems formulieren.

Insbesondere ist *die Zahl der unabhängigen Variablen, die in der* HAMILTON-*funktion vorkommen, der Definition nach gleich der Zahl der Freiheitsgrade unseres Systems.*

Eine erfolgreiche Lösung der Aufgabe, in der die theoretischen Schlußfolgerungen mit dem Versuch übereinstimmen, wird bereits durch die richtige Wahl des HAMILTONoperators vorherbestimmt (d. h. inwieweit alle wichtigen Wechselwirkungen berücksichtigt wurden!).

Gewöhnlich nimmt man im HAMILTONoperator als unabhängige Variable die kartesischen Teilchenkoordinaten, da gerade bei dieser Wahl der Variablen die Operatoren der Wechselwirkung (z. B. die Potentialdifferenz) am einfachsten (zahlenmäßig) ausgedrückt werden und der Operator der kinetischen Energie ein verhältnismäßig einfacher Differentialoperator zweiten Grades ist. Es ist aber auch eine andere Auswahl der unabhängigen Variablen möglich.[1])

Um in einem verallgemeinerten Koordinatensystem q_1, q_2, q_3 den Ausdruck für den HAMILTONoperator zu erhalten, genügt es, den im kartesischen Koordinatensystem erhaltenen HAMILTONoperator auf Grund der üblichen Regeln der Differentialrechnung in dieses System umzuformen (ein Beispiel einer solchen Umformung gibt die Formel (26, 5)). Die Form des HAMILTONoperators im krummlinigen Koordinatensystem steht in keinem so einfachen Zusammenhang mit der klassischen HAMILTONfunktion, wie das im kartesischen Koordinatensystem der Fall war (Ersatz von $\mathfrak{p}$ durch den Operator $\hat{\mathfrak{p}}$). Das ist kein Zufall. Das kartesische Koordinatensystem ist in der Quantenmechanik vor allen anderen Koordinatensystemen dadurch ausgezeichnet, daß in ihm die kinetische Energie durch die Summe der Quadrate der Impulskomponenten p_x, p_y, p_z ausgedrückt wird, so daß wir durch Messung des Impulses die kinetische Energie berechnen können.

In einem krummlinigen Koordinatensystem wird die kinetische Energie durch eine quadratische Funktion der verallgemeinerten Impulse p_k ausgedrückt:

$$T = \sum_{i,k=1}^{3} a_{ik}(q_1, q_2, q_3)\, p_i\, p_k, \tag{27, 10}$$

wobei die Koeffizienten a_{ik} Funktionen der Koordinaten sind. Die Messung von p_k ($k = 1, 2, 3$) bestimmt noch nicht die kinetische Energie, da außerdem noch die a_{ik} bekannt sein müssen. Die letzteren sind Funktionen der Koordinaten q_k ($k = 1, 2, 3$) und können daher nicht gleichzeitig mit den Impulsen p_k bestimmt werden. Somit ist nur im kartesischen Koordinatensystem die Messung der Impulse zugleich eine Messung der kinetischen Energie.[2])

---

[1]) Besitzt das Teilchen einen „Spin" (vgl. §§ 58, 59, 60), so tritt im HAMILTONoperator zu den Koordinaten noch die Spinvariable hinzu.

[2]) Über die Gleichungen der Quantenmechanik in einem krummlinigen Koordinatensystem siehe Nachtrag VII.

IV. Über die zeitliche Änderung von Zuständen

§ 28. Die Schrödingergleichung

Es sei in irgendeinem Zeitpunkt ($t = 0$) eine Wellenfunktion $\psi(x, 0)$ gegeben, die den Zustand einer Teilchengesamtheit beschreibt (in dem einzigen Buchstaben x sollen im folgenden alle Teilchenkoordinaten zusammengefaßt sein). Mit Hilfe dieser Wellenfunktion können wir die Wahrscheinlichkeit der Meßergebnisse für die verschiedenen mechanischen Größen in einer Teilchengesamtheit im Zeitpunkt $t = 0$ berechnen, die sich im Zustand $\psi(x, 0)$ befindet. In diesem Sinne sagen wir, daß die Wellenfunktion $\psi(x, 0)$ den Teilchenzustand im Moment $t = 0$ definiert.

Wir denken uns jetzt die Messungen nicht im Zeitpunkt $t = 0$, sondern zu einem späteren Zeitpunkt $t > 0$ durchgeführt. Während des Ablaufs dieser Zeit wird sich der Zustand des Teilchens (im allgemeinen Fall des Teilchensystems) ändern. Er wird durch eine neue Wellenfunktion dargestellt werden, die wir mit $\psi(x, t)$ bezeichnen. Wie wir wissen, ändert sich die Wellenfunktion auch durch den Vorgang der Messung („Reduktion des Wellenpaketes", vgl. § 17). Jetzt setzen wir voraus, daß im Zeitintervall von $t = 0$ bis zu dem Zeitpunkt t keine Messungen vorgenommen werden, so daß es sich nur um Zustandsänderungen handelt, die ausschließlich durch die Bewegung des Teilchens (oder Teilchensystems) selbst, ohne Einwirkung irgendeiner Meßvorrichtung hervorgerufen werden.

Wie hängen in einem solchen Falle die Wellenfunktionen $\psi(x, t)$ und $\psi(x, 0)$ zusammen?

Da die Wellenfunktion eine reine Gesamtheit vollständig charakterisiert, so muß sie auch ihre weitere Entwicklung beschreiben. *Diese Forderung drückt das Kausalitätsprinzip in seiner Anwendung auf die Quantenmechanik aus.*[1]) Mathematisch bedeutet das, daß aus der Wellenfunktion $\psi(x, 0)$ für $t = 0$ eindeutig die Wellenfunktion $\psi(x, t)$ für einen späteren Zeitpunkt hervorgehen muß.

---

[1]) Wir lassen die Frage offen, inwieweit diese allgemeinübliche Formulierung des Kausalitätsprinzips die einzig mögliche ist. Möglich ist auch eine solche Fragestellung, bei der die Lösung nicht durch die Anfangsdaten definiert, sondern durch Bedingungen charakterisiert wird, die sich sowohl auf die Vergangenheit wie auf die Zukunft beziehen, so daß wir die Aufgabe der Bestimmung der Eigenlösungen in Raum und Zeit vor uns haben.

Betrachten wir die Funktion ψ im Zeitpunkt Δt, der $t = 0$ unendlich nahe ist. Dann ist

$$\psi(x, \Delta t) = \psi(x, 0) + \left(\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t}\right)_{t=0} \Delta t + \cdots.$$

Nach dem Gesagten muß $\left(\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t}\right)_{t=0}$ durch $\psi(x, 0)$ bestimmt sein, d. h.

$$\left(\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t}\right)_{t=0} = \boldsymbol{L}(x, 0)\, \psi(x, 0),$$

worin $\boldsymbol{L}(x, 0)$ einen gewissen Operator darstellt, der auf $\psi(x, 0)$ angewendet werden muß, um $\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)_{t=0}$ zu erhalten.

Da der Zeitpunkt $t = 0$ ganz willkürlich gewählt ist, erhalten wir

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \boldsymbol{L}(x, t)\, \psi(x, t). \tag{28, 1}$$

Die Form des Operators $\boldsymbol{L}$, der als der Operator der zeitlichen Verschiebung bezeichnet werden kann, läßt sich aus den früher dargelegten Grundsätzen der Quantenmechanik nicht ableiten und muß neu postuliert werden.

Jedoch können wir sagen, indem wir uns dabei auf das Überlagerungsprinzip berufen, daß dieser Operator linear sein muß. Ferner kann der Operator $\boldsymbol{L}$ weder zeitliche Differentialquotienten noch Zeitintegrale enthalten. Würde er den ersten Differentialquotienten nach t enthalten, so würde das bedeuten, daß der Operator $\boldsymbol{L}$ nicht der Operator ist, den wir erhalten wollen: Der Operator drückt den ersten Differentialquotienten nach t von $\psi(x, t)$ aus. Enthielte er höhere Differentialquotienten von t, so würde (28, 1) eine Gleichung höheren als ersten Grades für ψ sein, und folglich müßte man, für die Bestimmung des Zustands in späteren Zeitpunkten, bei $t = 0$ nicht nur $\psi(x, 0)$, sondern auch die zeitlichen Differentialquotienten von ψ: $\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)_0$, $\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}\right)_0$[1]) kennen, d. h., die Wellenfunktion würde den Zustand des Systems nicht definieren. Das aber widerspricht unserer Grundvoraussetzung (ψ definiert den Zustand des Systems eindeutig). Das Auftreten eines Integrals über die Zeit würde bedeuten, daß für eine spätere Zeit der Wert von ψ im ganzen Zeitabschnitt maßgebend wäre, d. h., daß die Gesamtgeschichte des Prozesses eine Rolle spielt. Daher kann $\boldsymbol{L}$ die Zeitvariable t nur als Parameter enthalten.

---

[1]) So ist z. B. die Gleichung für die Schwingungen einer Saite eine Gleichung zweiten Grades in bezug auf die Zeit. Zur Ermittlung des Zustandes einer Saite im Augenblick $t = 0$ muß man nicht nur die Abweichung $a(x, t)$ der Saite für $t = 0$, sondern auch die Geschwindigkeit $\frac{\partial a}{\partial t}$ ihrer Punkte bei $t = 0$ kennen.

Die Gleichung (28, 1) ermöglicht es, aus der ursprünglichen Wellenfunktion $\psi(x, 0)$ die Funktion $\psi(x, t)$ zu finden. Damit kann die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Meßresultate im Zeitpunkt t vorausgesagt werden, wenn im Intervall von $t = 0$ bis t das System keinerlei zusätzliche Einwirkungen erfuhr, insbesondere keiner Messung unterzogen wurde.

Die Veränderung der Wellenfunktion, die bei Messungen eintritt (die „Reduktion"), wird nicht durch eine Differentialgleichung beschrieben, sondern geht unmittelbar aus dem Meßresultat hervor (vgl. § 17).

Die richtige Wahl des Operators L ergibt sich aus der Untersuchung der freien Bewegung mit einem bestimmten Wert $\mathfrak{p}$ für den Impuls. Für eine solche Bewegung ist die Wellenfunktion eine DE BROGLIEsche Welle:

$$\psi(x, y, z, t) = N e^{-\frac{i}{h}(Et - p_x x - p_y y - p_z z)},$$

worin

$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu}.$$

Ein unmittelbarer Ansatz zeigt, daß diese Welle der Gleichung

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{ih}{2\mu}\nabla^2\psi$$

genügt. Diese Gleichung kann auch in folgender Form geschrieben werden:

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{1}{ih}H\psi,$$

wenn man unter H den HAMILTONoperator für die freie Bewegung des Teilchens versteht:

$$H = T = -\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2.$$

Daraus folgt, daß für die freie Bewegung der Verschiebungsoperator

$$L = \frac{1}{ih}H$$

ist.

In der Quantenmechanik wird *dieses spezielle Ergebnis verallgemeinert.* Es wird angenommen, daß der Verschiebungsoperator L stets

$$L = \frac{1}{ih}H \qquad (28, 2)$$

ist, worin H der HAMILTONoperator ist, dessen Form für verschiedene Fälle in § 27 untersucht wurde.

Unter Berücksichtigung dieser Forderung kann die Gleichung (28, 1) für die Wellenfunktion ψ wie folgt geschrieben werden:

$$i h \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi. \tag{28, 3}$$

Diese Gleichung heißt SCHRÖDINGERgleichung. Sie stellt eine der Grundlagen der Quantenmechanik dar[1]) und findet ihre Begründung weniger in den theoretischen und historischen Umständen, die zu ihrer Aufstellung führten, als in der Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Ausführlicher geschrieben lautet die SCHRÖDINGERgleichung (28, 3), unter der Voraussetzung, daß kein Magnetfeld vorhanden ist und unter Berücksichtigung des Ausdruckes für den Operator H (vgl. (27, 2) und (26, 2')):

$$i h \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{h^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + U(x, y, z, t)\,\psi. \tag{28, 4}$$

(Wenn ein Magnetfeld vorhanden ist, muß H aus (27, 9) entnommen werden.)

Die wichtigste Eigentümlichkeit der SCHRÖDINGERgleichung besteht darin, daß eine imaginäre Größe als Faktor vor $\frac{\partial \psi}{\partial t}$ auftritt. In der klassischen Physik besitzen Differentialgleichungen erster Ordnung und ersten Grades in der Zeit keine periodischen Lösungen, sie beschreiben irreversible Prozesse, z. B. Diffusion oder Wärmeleitung.[2]) Infolge des imaginären Koeffizienten von $\frac{\partial \psi}{\partial t}$ kann die SCHRÖDINGERgleichung als Differentialgleichung erster Ordnung und ersten Grades in der Zeit auch periodische Lösungen besitzen.

Aus dem gleichen Grunde ist auch die Wellenfunktion ψ im allgemeinen eine komplexe Größe. In der klassischen Wellentheorie verwendet man ebenfalls die komplexe Darstellung der Welle in der Form

$$u = \text{const}\, e^{i(\omega t - kx)},$$

hat es aber letzten Endes immer nur mit dem Real- oder Imaginärteil von u zu tun. So ist z. B. die tatsächliche Ortsveränderung von Teilchen (z. B. einer Saite):

$$u' = \text{const} \sin(\omega t - kx).$$

Die Einführung von i ist hier bloß ein bequemer Rechenkunstgriff.

---

[1]) In vielen Lehrbüchern ist man bestrebt, die SCHRÖDINGERgleichung „abzuleiten". In Wirklichkeit wird diese Gleichung nicht abgeleitet, sondern bildet die Grundlage einer neuen Theorie. Wir ziehen es daher vor, diese Gleichung zu postulieren und beschränken uns auf die vorher angeführten Beweisgründe zugunsten dieses Postulats.

[2]) Natürlich hängt der Charakter der Lösung der Differentialgleichung noch von den Randbedingungen ab. Bei der Durchführung der angeführten Gegenüberstellung meinen wir solche Fälle, in denen weder $U(x, y, z)$ noch die Randbedingungen von der Zeit abhängen.

Anders steht es damit in der Quantenmechanik. Nimmt man an Stelle der DE BROGLIEschen Welle ψ ihren reellen oder imaginären Teil, z. B.

$$\psi' = N \sin \frac{Et - p_x x - p_y y - p_z z}{h},$$

so läßt sich für ψ' keine Differentialgleichung erster Ordnung in t finden, die mit den DE BROGLIEschen Beziehungen

$$\omega = \frac{E}{h}; \quad \mathfrak{k} = \frac{\mathfrak{p}}{h}$$

vereinbar wäre.

Die mit der SCHRÖDINGERgleichung verknüpfte Fragestellung, „$\psi(x, t)$ zu finden, wenn $\psi(x, 0)$ gegeben ist", besitzt nur dann einen Sinn, wenn $\psi(x, 0)$ eindeutig bestimmten physikalischen Bedingungen zugeordnet werden kann.

Eine derartige Zuordnung erscheint jedoch nicht trivial, da die Wellenfunktion ihrer Natur nach eine unmeßbare Größe ist. (Es sei daran erinnert, daß ψ und $\psi' = a \cdot \psi$, wo a eine beliebige Konstante bedeutet, ein und denselben Zustand darstellen.)

Als meßbar erscheinen die Werte mechanischer Größen L, M, N, eines Teilchens oder Systems von Teilchen und die Wahrscheinlichkeiten, mit denen diese Werte in der Gesamtheit der Teilchen (oder Systeme) gefunden werden.

Daher können wir nur damit rechnen, daß es durch Messung der Wahrscheinlichkeiten in der Gesamtheit möglich ist, die Wellenfunktion bis auf einen unwesentlichen, konstanten Faktor zu errechnen. Die Berechnung der Wellenfunktion aus gemessenen Wahrscheinlichkeiten ist im allgemeinen keineswegs einfach, da die Wahrscheinlichkeiten nur $|\psi(x)|^2$ oder allgemeiner die Quadrate $|c_n|^2$ der Beträge der Amplituden in der Entwicklung von $\psi(x)$ nach den Eigenfunktionen irgendeines Operators bestimmen, die Phasen von $\psi(x)$ oder c_n jedoch unbestimmt bleiben.[1])

Nur in Ausnahmefällen ist das Problem einfach oder sogar trivial.

Beispielsweise wird im § 29 gezeigt, daß die Wellenfunktion in Zuständen, in denen es keinen Teilchenstrom gibt, reell ist. In diesen Fällen ist die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$w(x) = |\psi(x)|^2 = \psi^2(x) \quad \text{und} \quad \psi(x) \sim \sqrt{w(x)}.$$

Das Problem der Bestimmung von $\psi(x, 0)$ vereinfacht sich dadurch, daß wir es in der Mehrzahl der praktisch interessanten Fälle mit Gesamtheiten von Teilchen zu tun haben, die einen bestimmten, vollständigen Satz mechanischer Variabler, L, M, N, besitzen. Kennt man ihre Werte aus Messungen zur Zeit $t = 0$, so kann man, unter Anwendung des mathematischen Apparates der Quantenmechanik, die Wellenfunktion des Anfangszustandes errechnen.

Sind im Zeitpunkt $t = 0$ die Werte der Größen L, M, N gemessen, so können wir behaupten, daß *die primäre Wellenfunktion eine gemeinsame*

---

[1]) Vgl. die Streutheorie.

*Eigenfunktion der Operatoren **L**, **M**, **N**, ... ist, die zu den Eigenwerten L, M, N gehört.*[1])

Damit wird das ganze Problem, die Wellenfunktion zu bestimmen, darauf zurückgeführt, zu untersuchen, welche Größen einen vollständigen Satz darstellen.

Unten wird gezeigt, daß diese Größen folgende Eigenschaften besitzen müssen: *1. sie sind gleichzeitig meßbar, 2. ihre Zahl ist gleich der Zahl der Freiheitsgrade des Systems, 3. sie sind voneinander unabhängig.*

Mit Rücksicht auf spätere Verallgemeinerungen wollen wir annehmen, daß die Wellenfunktion eine Funktion von f Variablen ist (ein System mit f Freiheitsgraden).

Die uns interessierende Funktion ist eine Eigenfunktion und gehört daher auch zu einem vollständigen System orthogonaler Funktionen in einem Raum mit f Dimensionen.

Eine jede solche Funktion ist durch f Parameter $\alpha, \beta, \gamma, \ldots$ gekennzeichnet.

Ist eine solche Funktion $\psi_{\alpha,\beta,\gamma,\ldots}(x, y, z, \ldots)$ eine Eigenfunktion der Operatoren $\boldsymbol{L}, \boldsymbol{M}, \boldsymbol{N}, \ldots$ so werden die Eigenwerte $L, M, N, \ldots$ Funktionen dieser Parameter sein. Wir haben dann

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{L}\,\psi_{\alpha,\beta,\gamma,\ldots} &= L(\alpha, \beta, \gamma, \ldots)\,\psi_{\alpha,\beta,\gamma,\ldots} \\ \boldsymbol{M}\,\psi_{\alpha,\beta,\gamma,\ldots} &= M(\alpha, \beta, \gamma, \ldots)\,\psi_{\alpha,\beta,\gamma,\ldots} \\ \boldsymbol{N}\,\psi_{\alpha,\beta,\gamma,\ldots} &= N(\alpha, \beta, \gamma, \ldots)\,\psi_{\alpha,\beta,\gamma,\ldots} \\ \ldots \end{aligned}\right\} \qquad (28,5)$$

Diese Gleichungen können gleichzeitig nur bestehen, wenn

$$[\boldsymbol{L}, \boldsymbol{M}] = [\boldsymbol{L}, \boldsymbol{N}] = [\boldsymbol{M}, \boldsymbol{N}] = \cdots = 0, \qquad (28,6)$$

d.h., wenn die Größen $L, M, N, \ldots$ gleichzeitig meßbar sind. Ferner sind, um aus den gemessenen $L, M, N, \ldots$ die Parameter $\alpha, \beta, \gamma, \ldots$ zu finden, f solcher Gleichungen erforderlich:

$$L = L(\alpha, \beta, \gamma, \ldots), \quad M = M(\alpha, \beta, \gamma, \ldots), \quad N = N(\alpha, \beta, \gamma, \ldots), \quad \ldots;$$

wobei keine einzige von ihnen aus einer anderen hervorgehen darf; d.h., die Größen $L, M, N, \ldots$ müssen voneinander unabhängig sein.[2])

§ 29. Die Erhaltung der Teilchenzahl

Aus der SCHRÖDINGERgleichung folgt das Gesetz der Erhaltung der Teilchenzahl, ausgedrückt durch die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{J} = 0, \qquad (29,1)$$

---

[1]) Ist z.B. der Anfangszustand durch den gegebenen Teilchenimpuls $\mathfrak{p}$ gekennzeichnet (in diesem Falle ist $\boldsymbol{L} = p_x$, $\boldsymbol{M} = p_y$, $\boldsymbol{N} = p_z$), so ist $\psi(\mathfrak{r}, 0) = \psi_{\mathfrak{p}}(x)$ die ebene DE BROGLIEsche Welle, die zum Impuls $\mathfrak{p}$ gehört.

[2]) Diese Parameter können kontinuierlich oder diskontinuierlich sein. Im einfachsten Falle separierbarer Variabler erhält die Funktion die Form $\psi_{\alpha,\beta,\gamma,\ldots}(x, y, z, \ldots) = \psi_\alpha(x)\, v_\beta(y)\, w_\gamma(z) \ldots$, vgl. [15].

worin w die mittlere Dichte der Teilchenzahl in den Punkten x, y, z und $\mathfrak{J}$ die mittlere Dichte des Teilchenstroms ist.

Um diese Gleichung zu erhalten, nehmen wir zunächst die SCHRÖDINGERgleichung für den einfachen Fall von Kräften mit einem Potential (28,4):

$$i h \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{h^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + U\psi. \tag{29,2}$$

Die Gleichung für die konjugiert komplexe Funktion ist dann

$$-i h \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{h^2}{2\mu} \nabla^2 \psi^* + U\psi^*. \tag{29, 2'}$$

Multipliziert man die Gleichung (29, 2) mit ψ^* und (29, 2′) mit ψ und subtrahiert die zweite Gleichung von der ersten, so erhält man

$$i h \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\right) = -\frac{h^2}{2\mu} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*).$$

Diese Gleichung kann wie folgt umgeformt werden:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) = \frac{i h}{2\mu} \operatorname{div} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*); \tag{29, 3}$$

$\psi^* \psi$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichte w:

$$w = \psi^* \psi. \tag{29, 4}$$

Bezeichnet man mit $\mathfrak{J}$ den Vektor

$$\mathfrak{J} = \frac{i h}{2\mu} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi), \tag{29, 5}$$

so erhält die Gleichung (29, 3) die Form

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{J} = 0. \tag{29, 6}$$

Daraus folgt, daß der Vektor $\mathfrak{J}$ der *Vektor der Wahrscheinlichkeitsstromdichte* ist. Die Gleichung (29, 6) bekommt eine anschaulichere Deutung, wenn man berücksichtigt, daß $w = \psi^* \psi$ auch als *mittlere Teilchendichte* aufgefaßt werden kann. Dann ist $\mathfrak{J}$ als *mittlerer Teilchenstrom durch die Flächeneinheit* anzusehen. Dementsprechend ist die Gleichung (29, 6) als das Gesetz der *Erhaltung der Teilchenzahl* zu betrachten. Integrieren wir (29, 6) speziell über ein beliebiges endliches Volumen V und wenden wir den GAUSSschen Satz an, so erhalten wir

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V w \, d\tau = -\int_V \operatorname{div} \mathfrak{J} \, d\tau = -\int_S J_n \, ds, \tag{29, 7}$$

worin das letzte Integral über die Oberfläche S genommen ist, die das Volumen V umschließt. Dehnen wir die Integration über den ganzen Raum aus ($V \to \infty$) und berücksichtigen wir, daß die Wellenfunktion ψ und damit auch die Stromdichte $\mathfrak{J}$ auf einer unendlich entfernten Oberfläche gleich Null werden[1]), so finden wir

$$\frac{d}{dt}\int_{\infty} w\,d\tau = \frac{d}{dt}\int_{\infty} \psi^*\psi\,d\tau = 0, \tag{29, 8}$$

d.h., *die Gesamtwahrscheinlichkeit, ein Teilchen irgendwo im Raum zu finden, hängt nicht von der Zeit ab.* Folglich bleibt die Teilchenzahl unverändert. Zugleich bestätigt (29, 8), daß sich die Normierung von Wellenfunktionen nicht mit der Zeit ändert, eine Tatsache, die wir bereits im § 10 erwähnt haben.

Multiplizieren wir $\mathfrak{J}$ und w mit der Teilchenmasse μ, so bekommen wir

$$\varrho_\mu = \mu w = \mu|\psi|^2, \quad \mathfrak{J}_\mu = \frac{ih}{2}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi). \tag{29, 9}$$

Dann besitzt ϱ_μ den Sinn *der mittleren Massendichte* und $\mathfrak{J}_\mu$ den *der mittleren Massenstromdichte*. Aus (29, 6) folgt, daß diese Größen der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial\varrho_\mu}{\partial t} + \operatorname{div}\mathfrak{J}_\mu = 0 \tag{29, 10}$$

gehorchen, d.h., *die Änderung der mittleren Masse innerhalb eines unendlich kleinen Gebiets ist bedingt durch das Ein- oder Ausfließen der Masse durch die Oberfläche, die dieses Gebiet umgrenzt.*

In ähnlicher Weise bekommen wir durch Multiplikation von w und $\mathfrak{J}$ mit der Teilchenladung e die mittlere Dichte der elektrischen Ladung und die mittlere Dichte des elektrischen Stroms:

$$\varrho_e = ew = e|\psi|^2, \quad \mathfrak{J}_e = \frac{ieh}{2\mu}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi), \tag{29, 11}$$

für die wir ebenfalls die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial\varrho_e}{\partial t} + \operatorname{div}\mathfrak{J}_e = 0 \tag{29, 12}$$

erhalten.

Die Gleichungen (29, 10) und (29, 12) drücken das Gesetz der Erhaltung der Masse und der Ladung in der Quantenmechanik aus.

---

[1]) In dem Falle, wo die Funktionen ψ nicht integrierbar sind, kann das Integral $\int J_n\,ds$ auch auf einer unendlich entfernten Oberfläche nicht Null werden. Dann besteht ein Teilchenstrom aus dem Unendlichen oder ins Unendliche.

Stellt man die Wellenfunktion ψ in der Form

$$\psi = u e^{i\Theta} \tag{29, 13}$$

dar, worin u die reelle Amplitude und Θ die reelle Phase ist, so erhalten wir nach Einsetzen von (29, 13) in (29, 5)

$$\mathfrak{J} = \frac{h}{\mu} u^2 \nabla \Theta. \tag{29, 5'}$$

Da u^2 die Dichte w ist, so kann die Größe $\frac{h}{\mu} \nabla \Theta$ als *mittlere Geschwindigkeit im Punkt x, y, z* aufgefaßt werden und die Größe $\frac{h}{\mu} \Theta$ als *das Geschwindigkeitspotential:*

$$\mathfrak{v} = \frac{h}{\mu} \nabla \Theta. \tag{29, 14}$$

Aus der Formel (29, 5') geht besonders deutlich hervor, daß die Stromdichte $\mathfrak{J}$ nur dann von Null verschieden ist, wenn der Zustand durch eine komplexe Funktion beschrieben wird.

Wenn ein Magnetfeld $\mathfrak{H}$ vorhanden ist, das durch ein Vektorpotential $\mathfrak{A}$ beschrieben wird ($\mathfrak{H} = \operatorname{rot} \mathfrak{A}$), dann wird die Formel für die Stromdichte $\mathfrak{J}$ etwas anders.[1]) Und zwar erhalten wir für die Stromdichte bei vorhandenem Magnetfeld an Stelle von (29, 5) den Ausdruck

$$\mathfrak{J} = \frac{ih}{2\mu} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) - \frac{e}{\mu c} \mathfrak{A} \psi^* \psi. \tag{29, 5''}$$

Um zu diesem Ausdruck zu gelangen, muß in die SCHRÖDINGERgleichung (28, 3) die HAMILTONfunktion (27, 9) für die Bewegung in einem beliebigen elektromagnetischen Feld eingesetzt werden. Führen wir das durch, so finden wir für die SCHRÖDINGERgleichung in diesem Fall

$$ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{h^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + \frac{ieh}{\mu c} \mathfrak{A} \nabla \psi + \frac{ieh}{2\mu c} \operatorname{div} \mathfrak{A} \psi + \frac{e^2}{2\mu c^2} \mathfrak{A}^2 \psi + eV\psi + U\psi \tag{29, 15}$$

und für die konjugiert komplexe Funktion

$$-ih \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{h^2}{2\mu} \nabla^2 \psi^* - \frac{ieh}{\mu c} \mathfrak{A} \nabla \psi^* - \frac{ieh}{2\mu c} \operatorname{div} \mathfrak{A} \psi^* + \frac{e^2}{2\mu c^2} \mathfrak{A}^2 \psi^* + eV\psi^* + U\psi^*. \tag{29, 16}$$

[1]) Die Umformung ist dadurch bedingt, daß die Operatoren beim Vorhandensein eines Magnetfeldes Operatoren eines verallgemeinerten Impulses und nicht des gewöhnlichen (Masse mal Geschwindigkeit) sind. Das gleiche ist auch in der klassischen Mechanik der Fall. Vgl. Anhang VI, Formel (6').

Multiplizieren wir wieder die erste Gleichung mit ψ^* und die zweite mit ψ und subtrahieren wir den zweiten so erhaltenen Ausdruck vom ersten, so erhalten wir

$$i h \frac{\partial(\psi^* \psi)}{\partial t} = -\frac{h^2}{2\mu} \operatorname{div}(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)$$

$$+ \frac{i h e}{\mu c} \{\operatorname{div} \mathfrak{A}(\psi^* \psi) + \mathfrak{A}(\psi^* \nabla \psi + \psi \nabla \psi^*)\}$$

Der Ausdruck in der geschweiften Klammer kann umgeformt werden:

$$\operatorname{div} \mathfrak{A}(\psi^* \psi) + \mathfrak{A}(\psi^* \nabla \psi + \psi \nabla \psi^*) = \operatorname{div} \mathfrak{A}(\psi^* \psi) + \mathfrak{A} \nabla (\psi^* \psi) = \operatorname{div}(\mathfrak{A} \psi^* \psi).$$

Setzen wir dieses Ergebnis in den vorhergehenden Ausdruck für $\frac{\partial(\psi^* \psi)}{\partial t}$ ein und dividieren durch $i h$, so erhalten wir

$$\frac{\partial(\psi^* \psi)}{\partial t} + \operatorname{div}\left\{\frac{i h}{2\mu}[\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi] - \frac{e}{\mu c} \mathfrak{A} \psi^* \psi\right\} = 0. \qquad (29, 17)$$

Das ist die Kontinuitätsgleichung, wenn ein durch das Vektorpotential $\mathfrak{A}$ beschriebenes Magnetfeld vorhanden ist. Der Ausdruck in der geschweiften Klammer muß die Stromdichte sein, er stimmt mit (29, 5″) überein.

Daß unsere Kontinuitätsgleichung richtig ist, hängt auf das engste mit der Selbstadjungiertheit des HAMILTONoperators H zusammen. Wir haben diese Eigenschaft des HAMILTONoperators stillschweigend bei der Ableitung von (29, 5) und (29, 17) benutzt. Im Anhang VIII wird diese Eigenschaft näher untersucht werden. Es wird gezeigt, in welcher Weise aus der Forderung der Selbstadjungiertheit des Operators H die Forderungen an das Verhalten der Wellenfunktion im Unendlichen und in ausgezeichneten Raumpunkten (vgl. § 20) hervorgehen, die die Gültigkeit der Kontinuitätsgleichung im ganzen Raum sicherstellen.

§ 30. Stationäre Zustände

Wenn zeitlich veränderliche äußere Felder fehlen, dann hängt der HAMILTONoperator H nicht von der Zeit ab und fällt mit dem Operator der Gesamtenergie $H(x)$ zusammen. In diesem Fall hat die SCHRÖDINGERgleichung

$$i h \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = H(x)\, \psi(x, t) \qquad (30, 1)$$

Lösungen, die durch die Separation der Variablen x und t erhalten werden:

$$\psi(x, t) = \psi(x)\, f(t). \qquad (30, 2)$$

Setzen wir (30, 2) in (30, 1) ein und bezeichnen wir den Separationsparameter mit E, so erhalten wir

$$i\hbar \frac{\partial f}{\partial t} = Ef \tag{30, 3}$$

und

$$H(x)\,\psi(x) = E\psi(x). \tag{30, 4}$$

Die erste Gleichung läßt sich sofort lösen:

$$f(t) = \text{const} \cdot e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \tag{30, 5}$$

Was die zweite Gleichung betrifft, so stimmt sie, wie ersichtlich, mit der Gleichung für die Eigenfunktionen des Energieoperators H[1]) überein. Bezeichnet man diese Funktionen mit $\psi_n(x)$ und die Eigenwerte mit E_n (wir nehmen den Fall eines diskreten Energiespektrums an), so erhält die endgültige Lösung von (30, 2) die Form

$$\psi_n(x, t) = \psi_n(x)\, e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \tag{30, 6}$$

Daraus folgt, daß *Zustände mit einem bestimmten Energiewert* E_n $\left(\overline{\Delta E^2} = 0\right)$ *periodisch von der Zeit mit einer Frequenz abhängen, die gleich ist*

$$\omega_n = \frac{E_n}{\hbar}. \tag{30, 7}$$

Dieses Ergebnis erweitert die DE BROGLIEsche Beziehung $E = \hbar\omega$, die anfangs nur für die freie Bewegung angewandt wurde, auf beliebige Systeme. Der Zustand (30, 6) mit einem bestimmten Energiewert heißt aus Gründen, die sofort klar werden, *stationär*. Die Gleichung (30, 4) heißt SCHRÖDINGER-*gleichung für stationäre Zustände*. Da die Gleichung (30, 1) linear ist, kann ihre allgemeine Lösung $\psi(x, t)$ als *Überlagerung stationärer Zustände mit willkürlichen, aber konstanten Amplituden* dargestellt werden, und zwar:

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n \psi_n(x)\, e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \tag{30, 8}$$

Die Amplituden c_n sind durch die Ausgangsfunktion $\psi(x, 0)$ bestimmt. Aus der Orthogonalität der Funktionen ψ_n folgt

$$c_n = \int \psi_n^*(x)\, \psi(x, 0)\, dx. \tag{30, 9}$$

---

[1]) Die Gleichung (30, 4) erhält man aus der allgemeinen Gleichung (20, 2), wenn man dort $I = H$, $L = E$ setzt.

Wir wollen jetzt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens $w_n(x, t)$ und die Stromdichte $\mathfrak{J}_n(x, t)$ im n-ten stationären Zustand berechnen. Nach (29, 4) und (29, 5) haben wir

$$w_n(x, t) = |\psi_n(x, t)|^2 = \psi_n^*(x, t)\,\psi_n(x, t),$$

$$\mathfrak{J}_n(x, t) = \frac{ih}{2\mu}\left[\psi_n(x, t)\,\nabla\psi_n^*(x, t) - \psi_n^*(x, t)\,\nabla\psi_n(x, t)\right].$$

Setzen wir hier $\psi_n(x, t)$ aus (30, 6) ein, so finden wir

$$w_n(x, t) = w_n(x, 0), \qquad (30, 10)$$

$$\mathfrak{J}_n(x, t) = \mathfrak{J}_n(x, 0), \qquad (30, 11)$$

d.h., *in stationären Zuständen hängen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens und Stromdichte nicht von der Zeit ab.*

Daraus folgt [unter Berücksichtigung von (29, 11)], daß in diesen Zuständen die mittlere Dichte ϱ_e der elektrischen Ladungen und die mittlere Dichte $\mathfrak{J}_e$ des elektrischen Stromes von der Zeit unabhängig sind.

Ein System, das sich in einem Zustand mit einer bestimmten Energie $E_n\left(\overline{\Delta E_n^2} = 0\right)$ befindet, stellt somit vom elektrischen Standpunkt aus ein System statisch verteilter Ladungen und konstanter Ströme dar.

Die Kennzeichnung stationärer Zustände wird vollständiger, wenn wir beachten, daß in stationären Zuständen die Wahrscheinlichkeit $w(L)$ für die Messung des Wertes L irgendeiner mechanischen (nicht explizit von der Zeit abhängigen) Größe von der Zeit unabhängig ist. Damit wird auch der Mittelwert $\overline{L}$ zu einer Konstanten. Als Beweis hierfür benutzen wir die Formel (22, 14)

$$w(L) = |c(L)|^2,$$

worin $c(L)$ die Amplitude in der Entwicklung von $\psi(x, t)$ nach den Eigenfunktionen $\psi_L(x)$ des Operators L ist, der die Größe L darstellt. Nach (21,16) haben wir für den stationären Zustand $\psi_n(x, t)$ (30, 6)

$$c(L) = \int \psi_L^*(x)\,\psi_n(x, t)\,dx = e^{-i\frac{E_n t}{h}} \int \psi_L^*(x)\,\psi_n(x)\,dx$$

und folglich

$$w(L) = |c(L)|^2 = \left|\int \psi_L^*(x)\,\psi_n(x)\,dx\right|^2 = \text{const.} \qquad (30, 12)$$

V. Die zeitliche Änderung mechanischer Größen

§ 31. Die zeitlichen Ableitungen der Operatoren

Die SCHRÖDINGERgleichung gestattet die Aufstellung einfacher Regeln, mit deren Hilfe sich die Änderung des Mittelwerts irgendeiner mechanischen Größe in einem unendlich kleinen Zeitabschnitt berechnen läßt, die also die Berechnung der zeitlichen Ableitung $\frac{d\bar{L}}{dt}$ des Mittelwertes $\bar{L}$ irgendeiner Größe L ermöglichen.

Um die physikalische Bedeutung dieses Differentialquotienten zu ermitteln, nehmen wir an, wir hätten im Zeitpunkt t einen Zustand, der durch die Wellenfunktion $\psi(x, t)$ beschrieben wird. Wir führen Messungen der Größe L in diesem Zustand durch und erhalten als Ergebnisse der einzelnen Messungen $L', L'', L''', \ldots$ Das Mittel aus einer großen Zahl von Messungen wird $\bar{L}(t)$ sein und errechnet sich nach der Formel

$$\bar{L}(t) = \int \psi^*(x, t) \cdot L\psi(x, t)\, dx. \tag{31, 1}$$

Eine andere Serie von Beobachtungen führen wir in einem um ein kleines Zeitintervall verschobenen Zeitpunkt $t' = t + \Delta t$ durch. Wir erhalten eine neue Serie von Ergebnissen.[1]) Der Mittelwert dieser Ergebnisse wird ein anderer sein, da sich der Zustand innerhalb der Zeit t ändern und die gleichen Resultate $L', L'', L''', \ldots$ mit anderen Wahrscheinlichkeiten auftreten werden. Außerdem kann der Fall eintreten, daß die Größe selbst explizite von der Zeit abhängt, so daß auch die möglichen Werte $L', L'', L''', \ldots$ sich im

[1]) Die Messung des Wertes irgendeiner Größe zu einem genau gegebenen Zeitpunkt kann zu einer Zustandsänderung der Partikel führen. Daher muß man sich die Durchführung der zwei Serien von Messungen im Zeitpunkt t und $t + \Delta t$ genauer so vorstellen, daß wir eine Gesamtheit aus einer großen Zahl unabhängiger Exemplare N besitzen, die sich im Zustand $\psi(x, t)$ befinden. Wir trennen N in zwei große Gruppen N' und N''. Im Zeitpunkt t messen wir in der ersten Teilchengruppe N' und erhalten $\bar{L}(t)$. (Dabei wird sich der Zustand dieser Exemplare im allgemeinen verändern und nicht mehr durch die Funktion $\psi(x, t)$ beschrieben sein.) Dann führen wir im Zeitpunkt $t + \Delta t$ die Messung in der Gruppe der von der ersten Messung nicht betroffenen Exemplare N'' durch. Aus diesen Messungen erhalten wir $\overline{L(t + \Delta t)}$.

Laufe der Zeit ändern. Bezeichnen wir den Mittelwert der Meßergebnisse im Zeitpunkt $t + \Delta t$ mit $\overline{L}(t + \Delta t)$, dann ist

$$\frac{d}{dt}(\overline{L}) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\overline{L}(t + \Delta t) - \overline{L}(t)}{\Delta t}. \tag{31, 2}$$

Um diesen Differentialquotienten zu berechnen, differenzieren wir (31, 1) nach der Zeit und erhalten

$$\frac{d\overline{L}}{dt} = \int \psi^* \frac{\partial L}{\partial t} \psi \, dx + \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \cdot L\psi \, dx + \int \psi^* \cdot L \frac{\partial \psi}{\partial t} dx. \tag{31, 3}$$

Es ist offensichtlich, daß das erste Glied der Mittelwert von $\frac{\partial L}{\partial t}$ ist und verschwindet, wenn L nicht explizite von der Zeit abhängt. Die zwei letzten Glieder vereinfachen wir unter Verwendung der SCHRÖDINGERgleichung (28, 3). Aus (28, 3) erhalten wir

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{ih} H\psi,$$

$$\frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{1}{ih} H^* \psi^*.$$

Setzen wir diese Ausdrücke in (31, 3) ein, so finden wir

$$\frac{d\overline{L}}{dt} = \overline{\frac{\partial L}{\partial t}} - \frac{1}{ih} \int (H^*\psi^*)(L\psi)\, dx + \frac{1}{ih} \int \psi^* (LH\psi)\, dx.$$

Wir formen das erste Integral um, indem wir die Selbstadjungiertheit des Operators H benutzen. Setzen wir $\psi^* = u_1^*$, $L\psi = u_2$, so erhalten wir infolge der Selbstadjungiertheit (18, 7)

$$\int (H^*\psi^*)(L\psi)\, dx = \int u_2 \cdot H^* u_1^* dx = \int u_1^* \cdot H u_2 dx = \int \psi^* (HL\psi)\, dx.$$

Setzen wir das in den Ausdruck für $\frac{d\overline{L}}{dt}$ ein, so finden wir

$$\frac{d\overline{L}}{dt} = \overline{\frac{\partial L}{\partial t}} + \frac{1}{ih} \int \psi^* (LH - HL)\, \psi dx. \tag{31, 4}$$

Nunmehr schreiben wir

$$[H, L] = \frac{1}{ih} (LH - HL), \tag{31, 5}$$

wobei wir den Operator $\frac{1}{i\hbar}(\boldsymbol{LH} - \boldsymbol{HL})$ als POISSON*klammer* bezeichnen werden.[1]) Dies gestattet uns, (31, 4) in folgender Form zu schreiben:

$$\frac{d\overline{L}}{dt} = \overline{\frac{\partial L}{\partial t}} + \overline{[\boldsymbol{H}, \boldsymbol{L}]}. \tag{31, 6}$$

Wir sehen, daß die zeitliche Ableitung des Mittelwertes $\overline{L}$ der Mittelwert einer Größe ist, die durch den Operator

$$\frac{\partial \boldsymbol{L}}{\partial t} + [\boldsymbol{H}, \boldsymbol{L}]$$

dargestellt wird.

Daher ist dieser Operator als der Operator $\frac{d\boldsymbol{L}}{dt}$ der zeitlichen Ableitung $\frac{dL}{dt}$ der Größe L anzusehen, welche durch den Operator $\boldsymbol{L}$ dargestellt wird:

$$\frac{d\boldsymbol{L}}{dt} = \frac{\partial \boldsymbol{L}}{\partial t} + [\boldsymbol{H}, \boldsymbol{L}]. \tag{31, 7}$$

Diese Definition des Operators, der die zeitliche Ableitung darstellt, führt dazu, daß

$$\frac{d}{dt}(\overline{L}) = \overline{\frac{dL}{dt}} = \int \psi^* \cdot \frac{d\boldsymbol{L}}{dt} \psi \, dx, \tag{31, 8}$$

d.h., *die zeitliche Ableitung des Mittelwertes ist gleich dem Mittelwert der zeitlichen Ableitung.*

Hängt die Größe L nicht explizite von der Zeit ab, so vereinfachen sich die Formeln (31, 6) und (31, 7) zu:

$$\frac{d\overline{L}}{dt} = \overline{[\boldsymbol{H}, \boldsymbol{L}]}, \tag{31, 9}$$

$$\frac{d\boldsymbol{L}}{dt} = [\boldsymbol{H}, \boldsymbol{L}]. \tag{31, 10}$$

Wir bemerken noch, daß man bei der Berechnung des Operators der zeitlichen Ableitung eines Produkts oder einer Summe von Operatoren mit der POISSONklammer wie mit einem gewöhnlichen Differentialquotienten verfahren kann (wobei man natürlich die Reihenfolge der Multiplikatoren nicht ändern darf). Es ist leicht zu sehen, daß für $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{A} + \boldsymbol{B}$

$$\frac{d\boldsymbol{L}}{dt} = [\boldsymbol{H}, \boldsymbol{A} + \boldsymbol{B}] = [\boldsymbol{H}, \boldsymbol{A}] + [\boldsymbol{H}, \boldsymbol{B}] = \frac{d\boldsymbol{A}}{dt} + \frac{d\boldsymbol{B}}{dt} \tag{31, 11}$$

ist, und für $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{AB}$ folgt

$$\frac{d\boldsymbol{L}}{dt} = [\boldsymbol{H}, \boldsymbol{AB}] = [\boldsymbol{H}, \boldsymbol{A}]\boldsymbol{B} + \boldsymbol{A}[\boldsymbol{H}, \boldsymbol{B}] = \frac{d\boldsymbol{A}}{dt}\boldsymbol{B} + \boldsymbol{A}\frac{d\boldsymbol{B}}{dt}. \tag{31, 12}$$

[1]) Dieser Ausdruck ist der klassischen Mechanik entlehnt. Siehe Anhang VI, Formel (4).

§ 32. Die Bewegungsgleichungen in der Quantenmechanik. Die EHRENFESTschen Sätze

Wir wollen jetzt die Gesetze für die Änderungen der Impulse und Koordinaten mit der Zeit aufstellen.

Die Impulse und Koordinaten sind Größen, die nicht explizite von der Zeit abhängen. Daher wird nach (31, 10) die zeitliche Ableitung dieser Größen durch die POISSONklammer dargestellt, d.h. letzten Endes durch die Operatoren dieser Größen selbst und den HAMILTONoperator H, der das zu untersuchende mechanische System charakterisiert. Wir bezeichnen die Operatoren der kartesischen Koordinaten x, y, z und der entsprechenden Impulse p_x, p_y, p_z mit $\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}, \boldsymbol{z}$ und $\boldsymbol{p}_x, \boldsymbol{p}_y, \boldsymbol{p}_z$.[1] Der HAMILTONoperator wird eine Funktion dieser Operatoren und auch im allgemeinen der Zeit t sein:

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}(\boldsymbol{p}_x, \boldsymbol{p}_y, \boldsymbol{p}_z, \boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}, \boldsymbol{z}, t). \tag{32, 1}$$

Wir bezeichnen ferner mit $\frac{d\boldsymbol{x}}{dt}, \frac{d\boldsymbol{y}}{dt}, \frac{d\boldsymbol{z}}{dt}$ die Operatoren der Differentialquotienten der Koordinaten nach der Zeit, d.h. die Operatoren der rechtwinkligen Komponenten der Geschwindigkeit, und mit $\frac{d\boldsymbol{p}_x}{dt}, \frac{d\boldsymbol{p}_y}{dt}, \frac{d\boldsymbol{p}_z}{dt}$ die Operatoren der zeitlichen Ableitungen der Impulskomponenten.

Setzen wir in (31, 10) anstatt $\boldsymbol{L}$ die Operatoren $\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}, \boldsymbol{z}, \boldsymbol{p}_x, \boldsymbol{p}_y, \boldsymbol{p}_z$ ein, so erhalten wir die gesuchten Operatorengleichungen:

$$\frac{d\boldsymbol{x}}{dt} = [\boldsymbol{H}, \boldsymbol{x}]; \quad \frac{d\boldsymbol{y}}{dt} = [\boldsymbol{H}, \boldsymbol{y}]; \quad \frac{d\boldsymbol{z}}{dt} = [\boldsymbol{H}, \boldsymbol{z}]; \tag{32, 2}$$

$$\frac{d\boldsymbol{p}_x}{dt} = [\boldsymbol{H}, \boldsymbol{p}_x]; \quad \frac{d\boldsymbol{p}_y}{dt} = [\boldsymbol{H}, \boldsymbol{p}_y]; \quad \frac{d\boldsymbol{p}_z}{dt} = [\boldsymbol{H}, \boldsymbol{p}_z]. \tag{32, 2'}$$

Diese Operatorengleichungen sind analog den klassischen HAMILTONschen Gleichungen und heißen daher die quantenmechanischen *HAMILTONschen Gleichungen.*[2])

In der klassischen Mechanik stellt die erste Gruppe der Gleichungen (mit den Ableitungen der Koordinaten) den Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Impuls her, während die zweite Gruppe (mit den Ableitungen der Impulse) die Gesetze der Impulsänderung mit der Zeit ausdrückt. Die gleiche Bedeutung besitzen auch die quantenmechanischen HAMILTONschen Gleichungen. Um sich davon zu überzeugen, muß man die POISSONklammern in (32, 2) und (32, 2′) auflösen. Wir betrachten der Ein-

---

[1]) Wir beschränken uns auf die Untersuchung der Bewegung im kartesischen Koordinatensystem. Über die Gleichungen in einem krummlinigen Koordinatensystem siehe Anhang VII.

[2]) Vgl. Anhang VI, Gleichung (7).

fachheit halber einen Fall, bei dem magnetische Kräfte fehlen. In diesem Fall hat der HAMILTONoperator (s. 27, 2) die Form

$$H = \frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z, t). \tag{32, 3}$$

Betrachten wir die Wellenfunktion als Funktion der Teilchenkoordinaten x, y, z und der Zeit t, so erhalten wir für die Operatoren folgende Ausdrücke:

$$x = x, \quad y = y, \quad z = z,$$

$$p_x = -ih\frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y = -ih\frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z = -ih\frac{\partial}{\partial z}. \tag{32, 4}$$

Berechnen wir jetzt den Operator $\frac{dx}{dt}$! Wir haben

$$[H, x] = \frac{1}{ih}(xH - Hx) = \frac{1}{2\mu ih}(xp_x^2 - p_x^2 x), \tag{32, 5}$$

weil x mit $p_y, p_z, U(x, y, z, t)$ vertauschbar ist. Die Vertauschungsregel (24, 2) gibt für die Operatoren x und p_z

$$\left.\begin{aligned} p_x^2 x &= p_x(p_x x) = p_x(xp_x - ih) = (p_x x)p_x - ihp_x \\ &= (xp_x - ih)p_x - ihp_x = xp_x^2 - 2ihp_x. \end{aligned}\right\} \tag{32, 6}$$

Setzen wir diesen Ausdruck in (32, 5) ein, so finden wir

$$[H, x] = \frac{1}{\mu}p_x. \tag{32, 7}$$

Für y und z erhalten wir offenbar ein analoges Resultat. Daher ist

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p_x}{\mu}, \quad \frac{dy}{dt} = \frac{p_y}{\mu}, \quad \frac{dz}{dt} = \frac{p_z}{\mu}, \tag{32, 8}$$

d. h., *der Geschwindigkeitsoperator ist gleich dem Impulsoperator, geteilt durch die Teilchenmasse* μ. Mit anderen Worten, der Zusammenhang zwischen den Operatoren der Geschwindigkeit und des Impulses ist der gleiche wie der zwischen den entsprechenden Größen der klassischen Mechanik.

Wir suchen jetzt den Operator $\frac{dp_x}{dt}$. Aus (32, 2′) und (24, 4) haben wir

$$[H, p_x] = \frac{1}{ih}(p_x U - Up_x) = -\frac{\partial U}{\partial x}, \tag{32, 9}$$

d. h.

$$\frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x}, \quad \frac{dp_y}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial y}, \quad \frac{dp_z}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial z}. \tag{32, 10}$$

$-\frac{\partial U}{\partial x}$, $-\frac{\partial U}{\partial y}$, $-\frac{\partial U}{\partial z}$ sind nichts anderes als die Operatoren der Kraftkomponenten.[1]) Daher kann (32, 10) auch wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{dp_x}{dt} = F_x, \quad \frac{dp_y}{dt} = F_y, \quad \frac{dp_z}{dt} = F_z, \tag{32, 11}$$

d. h., der Operator der zeitlichen Ableitung des Impulses ist gleich dem Operator der Kraft. Die Gleichungen (32, 10) können daher als NEWTONsche Gleichungen in Operatorform betrachtet werden.

Berechnen wir den Mittelwert der Größen $\frac{dx}{dt}$, $\frac{dp_x}{dt}$ usw. in irgendeinem Zustand ψ, so erhalten wir aus (32, 8) und (32, 10) auf Grund von (31, 8):

$$\overline{\frac{dx}{dt}} = \frac{d}{dt}\,\overline{(x)} = \frac{1}{\mu}\,\overline{p_x}, \tag{32, 12}$$

$$\overline{\frac{dp_x}{dt}} = \frac{d}{dt}\,\overline{(p_x)} = -\overline{\frac{\partial U}{\partial x}} = \overline{F_x} \tag{32, 13}$$

usw. Das aber bedeutet, daß die zeitliche Ableitung des Mittelwertes der Koordinate x gleich dem mittleren Impuls ist, geteilt durch die Masse des Teilchens, und die Ableitung des Mittelwertes $\overline{p}_x$ des Impulses gleich dem Mittelwert $\overline{F_x}$ der Kraft ist.

Ausführlich geschrieben sehen die Gleichungen (32, 12) und (32, 13) wie folgt aus:

$$\frac{d}{dt}\int \psi^* x \psi \, dx = \frac{1}{\mu}\int \psi^* \cdot p_x \psi \, dx, \tag{32, 12'}$$

$$\frac{d}{dt}\int \psi^* \cdot p_x \psi \, dx = -\int \psi^* \frac{\partial U}{\partial x} \psi \, dx. \tag{32, 13'}$$

Sie tragen die Bezeichnung EHRENFESTsche *Sätze*. Differenziert man (32, 12) nach der Zeit, und eliminiert man aus (32, 12) und (32, 13) $d\overline{(p_x)}/dt$, so erhält man die quantenmechanische NEWTONsche Gleichung

$$\mu \frac{d^2 \overline{x}}{dt^2} = -\overline{\frac{\partial U}{\partial x}} = \overline{F_x}. \tag{32, 14}$$

[1]) Diese Operatoren stellen einfach Koordinatenfunktionen dar.

§ 33. Die Integrale der Bewegungsgleichungen (Konstanten der Bewegung)

Wir haben in der Quantenmechanik die gleichen Integrale der Bewegungsgleichungen wie in der klassischen Mechanik. Eine Größe L wird ein Integral der Bewegungsgleichungen, wenn

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{dt} + [H, L] \equiv 0 . \tag{33, 1}$$

Von besonderem Interesse ist der Fall, wo die Größe L nicht explizite von der Zeit abhängt. Wir haben dann statt (33, 1)

$$\frac{dL}{dt} = [H, L] \equiv 0, \tag{33, 2}$$

d. h., für Bewegungsintegrale (die nicht explizite von der Zeit abhängen) wird die POISSONklammer Null.

Da $[H, L]$ durch den Kommutator des HAMILTONoperators mit dem Operator L bestimmt wird, ist eine nicht explizit zeitabhängige Größe L ein Integral der Bewegung, wenn der zugeordnete Operator L mit dem HAMILTONoperator vertauschbar ist.

Aus den Formeln (33, 1) und (33, 2) folgt, daß der Mittelwert eines Integrals der Bewegungsgleichungen nicht von der Zeit abhängt:

$$\frac{d}{dt}\overline{(L)} = 0. \tag{33, 3}$$

Wir wollen jetzt zeigen, daß auch die Wahrscheinlichkeit $w(L_n, t)$, im Zeitpunkt t irgendeinen Wert des Bewegungsintegrals, sagen wir L_n, zu finden, nicht von der Zeit abhängt.[1])

Da die Operatoren L und H vertauschbar sind, so besitzen sie gemeinsame Eigenfunktionen $\psi_n(x)$:

$$L\psi_n = L_n\psi_n , \tag{33, 4}$$

$$H\psi_n = E_n\psi_n . \tag{33, 4'}$$

Wir entwickeln einen beliebigen Zustand $\psi(x, t)$ nach den Eigenfunktionen ψ_n. Diese Funktionen entsprechen denen stationärer Zustände, daher ist [vgl. (30, 8)]

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n \psi_n(x) e^{-i\frac{E_n t}{h}} \tag{33, 5}$$

oder

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n(t)\psi_n(x) , \tag{33, 6}$$

worin

$$c_n(t) = c_n e^{-i\frac{E_n t}{h}} = c_n(0)\, e^{-i\frac{E_n t}{h}} . \tag{33, 7}$$

[1]) Gemeint sind Bewegungsintegrale, die nicht explizite von der Zeit abhängen.

Die Zerlegung (33, 6) ist die Entwicklung von $\psi(x, t)$ nach den Eigenfunktionen des Operators L, daher ist

$$w(L_n, t) = |c_n(t)|^2 = |c_n(0)|^2 = \text{const.} \tag{33, 8}$$

Die Form der Bewegungsintegrale hängt von der Art des Kraftfeldes ab, in dem sich das Teilchen bewegt. Für die *kräftefreie Bewegung* wird die potentielle Energie $U(x, y, z, t) = 0$ und der HAMILTONoperator gleich

$$H = T = \frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \tag{33, 9}$$

Wie in der klassischen Mechanik erscheint in diesem Falle als Bewegungsintegral, d. h. als Größe, die bei der Bewegung erhalten bleibt, der Impuls. Denn

$$[H, p_x] = [H, p_y] = [H, p_z] = 0, \tag{33, 10}$$

d. h.

$$\frac{dp_x}{dt} = 0, \quad \frac{dp_y}{dt} = 0, \quad \frac{dp_z}{dt} = 0. \tag{33, 11}$$

Im *Feld einer Zentralkraft* gilt der Flächensatz – *der Drehimpuls ist ein Bewegungsintegral.* In einem Zentralkraftfeld ist die potentielle Energie U eine Funktion des Abstandes vom Kraftzentrum: $U = U(r)$. Daher läßt sich der HAMILTONoperator H in diesem Fall [vgl. (26, 6)] in der Form

$$H = T_r + \frac{m^2}{2\mu r^2} + U(r) \tag{33, 12}$$

schreiben. Die Operatoren des Quadrats des Drehimpulses m^2 und der Drehimpulskomponenten m_x, m_y, m_z hängen nach (25, 8) nur von den Winkeln ϑ, φ ab und wirken daher nicht auf Funktionen von r. Außerdem ist der in (33, 12) erscheinende Operator m^2 mit m_x, m_y und m_z vertauschbar (siehe 25, 6). Also sind alle vier genannten Operatoren mit (33, 12) vertauschbar, so daß

$$[H, m^2] = 0, \quad \frac{dm^2}{dt} = 0, \tag{33, 13}$$

$$[H, m_x] = [H, m_y] = [H, m_z] = 0, \quad \frac{dm_x}{dt} = \frac{dm_y}{dt} = \frac{dm_z}{dt} = 0. \tag{33, 14}$$

Damit ist in einem Zentralfeld der Drehimpuls ein Bewegungsintegral.

Wir wenden jetzt die Gleichung (33, 1) auf den HAMILTONoperator an. Setzen wir dort $L = H$, so erhalten wir

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} + [H, H] = \frac{\partial H}{\partial t}. \tag{33, 15}$$

Hängt die HAMILTONfunktion nicht explizite von der Zeit ab, so ist

$$\frac{dH}{dt} = 0. \tag{33, 16}$$

In diesem Fall stimmt der HAMILTONoperator mit dem Operator der Gesamtenergie überein. Daher drückt (33, 16) die Tatsache aus, daß *die Gesamtenergie in einem Feld von Kräften, die von der Zeit unabhängig sind, ein Bewegungsintegral ist.* Mit anderen Worten, (33, 16) drückt den Energiesatz in der Quantenmechanik aus.

Nach den angegebenen Eigenschaften der Bewegungsintegrale ist die Gleichung (33, 16) so aufzufassen, daß weder der Mittelwert $\overline{E}$ der Energie noch die Wahrscheinlichkeit, die einzelnen möglichen Energiewerte $E = E_n$ zu finden, von der Zeit abhängen.[1])

[1]) Über den Energiesatz in der Quantenmechanik siehe § 113.

VI. Der Zusammenhang zwischen Quantenmechanik und klassischer Mechanik und Optik

§ 34. Der Übergang von den quantenmechanischen Gleichungen zu den NEWTONschen Gleichungen

Die im § 32 bewiesenen EHRENFESTschen Sätze behaupten, daß bei jedem Zustand ψ für den Mittelwert mechanischer Größen die NEWTONsche Bewegungsgleichung gilt[1]:

$$\mu \frac{d^2}{dt^2}(\bar{x}) = -\overline{\frac{\partial U}{\partial x}}. \tag{34, 1}$$

Nehmen wir an, ψ sei nur in einem sehr kleinen Raumteil Δx merklich von Null verschieden. Einen solchen Zustand wollen wir als *Wellenpaket* bezeichnen.

Würde sich der Mittelwert von x nach der klassischen Formel gemäß der NEWTONschen Mechanik ändern und würde die Form des Pakets keine Veränderung erleiden, dann könnten wir die Bewegung des Pakets $|\psi|^2$ als die Bewegung eines Massenpunktes ansehen, der der NEWTONschen Mechanik gehorcht. Im allgemeinen erhalten wir in der Quantenmechanik keine solche Bewegung, da erstens das Wellenpaket auseinanderfließt und zweitens die Gleichung

$$\overline{\frac{\partial U}{\partial x}} = \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} \tag{34, 2}$$

gelten müßte, damit die Bewegung des Paketschwerpunkts mit der Bewegung eines Massenpunktes im Feld $U(x)$ übereinstimmt.

Im allgemeinen gilt diese Gleichung nicht. Trotzdem wollen wir jene Bedingungen näher untersuchen, unter denen die Bewegung des Wellenpakets annähernd mit der eines Massenpunktes übereinstimmt. Der Mittelwert $\bar{x}$ der Koordinate x, d. h. die Koordinate des Paketschwerpunktes, wird durch die Formel

$$\bar{x} = \int \psi^* x \psi \, dx \tag{34, 3}$$

---

[1]) Wir beschränken uns im folgenden auf eine Dimension. Die Verallgemeinerung auf den räumlichen Fall macht keine grundsätzlichen Schwierigkeiten.

bestimmt. Der Mittelwert der Kraft ist

$$-\overline{\frac{\partial U}{\partial x}} = -\int \psi^* \frac{\partial U}{\partial x} \psi \, dx. \tag{34, 4}$$

Setzen wir $x = \bar{x} + \xi$, so wird

$$-\overline{\frac{\partial U}{\partial x}} = -\int \psi^*(\bar{x} + \xi) \frac{\partial U(\bar{x} + \xi)}{\partial \bar{x}} \psi(\bar{x} + \xi) \, d\xi. \tag{34, 4'}$$

Nehmen wir an, daß $U(x)$ in dem Bereich, wo $|\psi|^2$ merklich von Null verschieden ist, eine sich langsam verändernde Funktion von x ist. Dann kann $\frac{\partial U(\bar{x} + \xi)}{\partial \bar{x}}$ in eine Reihe nach Potenzen von ξ entwickelt werden. Führen wir diese Entwicklung durch, so erhalten wir

$$-\overline{\frac{\partial U}{\partial x}} = -\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} \int \psi^* \psi \, d\xi - \frac{1}{1!} \frac{\partial^2 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^2} \int \psi^* \xi \psi \, d\xi - \frac{1}{2!} \frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3} \int \psi^* \xi^2 \psi \, d\xi \ \ldots \tag{34, 5}$$

Dabei gilt

$$\int \psi^* \psi \, d\xi = \int \psi^* \psi \, dx = 1,$$

$$\int \psi^* \xi \psi \, d\xi = \int \psi^* (x - \bar{x}) \psi \, dx = 0,$$

$$\int \psi^* \xi^2 \psi \, d\xi = \int \psi^* (x - \bar{x})^2 \psi \, dx = \overline{(\Delta x)^2}$$

und daher

$$-\overline{\frac{\partial U}{\partial x}} = -\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} - \frac{1}{2} \frac{{}^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3} \overline{(\Delta x)^2} - \cdots. \tag{34, 6}$$

Mit Hilfe der Gleichung (34, 1) erhalten wir

$$\mu \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = -\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3} \overline{(\Delta x)^2} - \cdots. \tag{34, 7}$$

Wenn sich das Kraftfeld räumlich genügend langsam ändert, so können wir bei Annahme einer hinreichend kleinen Breite $\overline{(\Delta x)^2}$ des Wellenpakets in dieser Gleichung alle Glieder mit Ausnahme des ersten vernachlässigen. Unter diesen Voraussetzungen erhalten wir die NEWTONsche Gleichung für die Bewegung des Schwerpunkts ($\bar{x}$) des Wellenpakets:

$$\mu \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = -\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}}, \tag{34, 7'}$$

die für ein Zeitintervall von 0 bis t gültig ist. Dabei bleiben die in der Gleichung (34, 7) vernachlässigten Glieder klein. Das heißt, es ist zumindest folgende Bedingung erfüllt:

$$\left| \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} \right| \gg \frac{1}{2} \left| \frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3} \right| \overline{(\Delta x)^2}. \tag{34, 8}$$

Die Größe $\overline{(\Delta x)^2}$, die die Ausdehnung des Pakets bestimmt, ist eine Funktion der Zeit und nimmt im allgemeinen (siehe weiter unten) mit der Zeit zu: *Das Wellenpaket zerfließt*. Daher kann die Ungleichung (34, 8), selbst wenn sie im Anfangszeitpunkt erfüllt ist, von einem gewissen Zeitpunkt t an ungültig werden. Aber auch die Erfüllung der Ungleichung (34, 8) bedeutet noch nicht, daß die Bewegung des Teilchens mit dem klassischen Fall übereinstimmt.[1])

Nimmt man in der Tat ein sehr schmales Wellenpaket $\left[\overline{(\Delta x)^2}\text{ klein}\right]$, so ist die mittlere potentielle Energie des Teilchens nach der Quantenmechanik praktisch gleich der potentiellen Energie eines Massenpunktes, der sich im Mittelpunkt des Wellenpakets befindet:

$$\overline{U} = \int \psi^* U \psi \, dx \approx U(\overline{x}). \tag{34, 9}$$

Dasselbe läßt sich aber nicht von der kinetischen Energie T sagen; denn es ist

$$\overline{T} = \frac{\overline{p^2}}{2\mu} = \frac{1}{2\mu}\overline{(p - \overline{p} + \overline{p})^2} = \frac{\overline{(\Delta p)^2}}{2\mu} + \frac{\overline{p}^2}{2\mu}. \tag{34, 10}$$

Nach der HEISENBERGschen Unschärferelation gilt

$$\overline{(\Delta p)^2} \gtreqless \frac{\hbar^2}{4\overline{(\Delta x)^2}}.$$

Daher kann sich in (34, 10) das erste für die Quantentheorie typische Glied als bedeutend größer erweisen als die klassische Energie eines Teilchens, das sich mit dem Impuls $\overline{p}$ bewegt.

Der typische quantenmechanische Term in (34, 10) kann vernachlässigt werden, wenn

$$\frac{\overline{p}^2}{2\mu} \gg \frac{\overline{(\Delta p)^2}}{2\mu} \quad \text{oder} \quad \overline{p}^2 \gg \frac{\hbar^2}{4\overline{(\Delta x)^2}}. \tag{34, 11}$$

Demzufolge kann die Bewegung des Teilchens im Zeitabschnitt t so betrachtet werden, als ob sie den Gesetzen der klassischen Mechanik gehorcht. Dabei müssen im Laufe dieser Zeit gleichzeitig die Ungleichungen (34, 8) und (34, 11) erfüllt werden können.

Eine gleichzeitige Befriedigung dieser beiden Ungleichungen wird durch folgende Umstände begünstigt: 1. wenn das Teilchen eine große kinetische Energie $\overline{T}$ besitzt, 2. wenn das Feld $U(x)$ eine sich mit x langsam ändernde Funktion darstellt.

Somit erhält man den Übergang der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen zu den NEWTONschen, wenn man zu großen kinetischen Energien der Teilchen und sich langsam ändernden Feldern übergeht.

---

[1]) Für alle Funktionen $U(x)$ der Form $U = a + bx + cx^2$ folgt aus (34, 7), daß die Bewegung des Paketschwerpunkts genau mit der klassischen Bewegung eines Massenpunktes im Feld $U(x)$ übereinstimmt. Zu diesen Fällen gehören: a) die freie Bewegung, b) die Bewegung in einem homogenen Feld, c) der harmonische Oszillator und einige andere (im homogenen Magnetfeld erhält man z. B. die gleichen Resultate wie für den Oszillator).

Wir untersuchen nun das Zerfließen des Wellenpakets bei der freien Bewegung des Teilchens. Das mittlere Schwankungsquadrat $\overline{(\Delta x)^2}$ ist das Mittel der Größe

$$(\Delta x)^2 = (x - \bar{x})^2,$$

worin $\bar{x}$ die Koordinate des Zentrums des Wellenpakets ist. Nach (34, 7) haben wir

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \bar{v}, \quad \bar{x} = \bar{v}t + x_0, \tag{34, 12}$$

d.h., das Zentrum des Wellenpakets bewegt sich mit der konstanten Geschwindigkeit $\bar{v}$. Die zeitlichen Ableitungen berechnen sich für die Größe $\overline{(\Delta x)^2}$ auf Grund der allgemeinen Formel (31, 7). Nehmen wir dort $L = (\Delta x)^2$ an, so finden wir

$$\frac{d(\Delta x)^2}{dt} = \frac{\partial(\Delta x)^2}{\partial t} + [H, (\Delta x)^2] = -\frac{d\bar{x}^2}{dt} + [H, x^2],$$

und da für die freie Bewegung der Operator $H = \frac{p^2}{2\mu}$ ist, so folgt[1])

$$[H, x^2] = \frac{1}{2\mu}[p^2, x^2] = \frac{1}{2\mu i h}(x^2 p^2 - p^2 x^2) = \frac{xp + px}{\mu}.$$

Somit ist der Operator $\frac{d(\Delta x)^2}{dt}$ gleich

$$\frac{d(\Delta x)^2}{dt} = \frac{xp + px}{\mu} - \frac{d\bar{x}^2}{dt} = \frac{xp + px}{\mu} - 2\overline{vx}. \tag{34, 13}$$

Für die zweite zeitliche Ableitung gilt

$$\frac{d^2(\Delta x)^2}{dt^2} = \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{d(\Delta x)^2}{dt}\right) + \left[H, \frac{d(\Delta x)^2}{dt}\right] = -\frac{d^2\bar{x}^2}{dt^2} + \left[H, \frac{xp + px}{\mu}\right],$$

$$\left[H, \frac{xp + px}{\mu}\right] = \frac{1}{2ih\mu^2}\{(xp + px)\, p^2 - p^2\, (xp + px)\} = \frac{2p^2}{\mu^2},$$

d.h.

$$\frac{d^2(\Delta x)^2}{dt^2} = \frac{2p^2}{\mu^2} - \frac{d^2\bar{x}^2}{dt^2} = \frac{2p^2}{\mu^2} - 2\bar{v}^2. \tag{34, 14}$$

Da p^2 mit H vertauschbar ist, sind alle höheren zeitlichen Ableitungen von $(\Delta x)^2$ gleich Null. Somit lautet die Entwicklung von $(\Delta x)^2$ in eine TAYLORsche Reihe nach Potenzen von t

$$(\Delta x)_t^2 = (\Delta x)_0^2 + \left(\frac{xp + px}{\mu} - 2\overline{vx}\right)t + \frac{1}{2!}\left(\frac{2p^2}{\mu^2} - 2\bar{v}^2\right)t^2. \tag{34, 15}$$

Gehen wir von den Operatoren zu den Mittelwerten über, so ergibt sich

$$\overline{(\Delta x)_t^2} = \overline{(\Delta x)_0^2} + \left(\overline{\frac{xp + px}{\mu}} - 2\overline{vx}\right)t + \left(\frac{\overline{p^2}}{\mu^2} - \bar{v}^2\right)t^2. \tag{34, 16}$$

---

[1]) Bei allen folgenden Rechnungen verwenden wir die Formel

$$p_x x = x p_x - ih.$$

$\overline{(\Delta x)_t^2}$ ist natürlich eine stets positive Größe, daher folgt aus (34, 16), daß $\overline{(\Delta x)_t^2}$ mit wachsendem t unbegrenzt zunimmt (möglicherweise, indem es dabei ein Minimum pas-

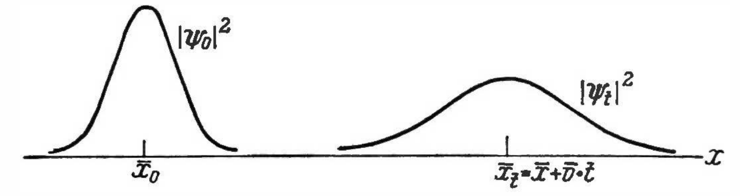


Abb. 17. Bewegung und Zerfließen eines Wellenpakets bei Abwesenheit äußerer Kräfte

siert), d. h., das Wellenpaket zerfließt. In vielen Fällen (abhängig von der Form von $\psi(x, 0)$) verschwindet das Glied mit t. Dann erhält (34, 16) eine besonders einfache Form:

$$\overline{(\Delta x)_t^2} = \overline{(\Delta x)_0^2} + \overline{(\Delta v)^2}\, t^2, \qquad (34, 17)$$

worin $\overline{(\Delta v)^2}$ die mittlere quadratische Abweichung der Geschwindigkeit vom Mittelwert ist:

$$\overline{(\Delta v)^2} = \frac{\overline{p^2}}{\mu^2} - \bar{v}^2 = \overline{v^2} - \bar{v}^2.$$

Das Zerfließen eines solchen Pakets stimmt mit dem Zerfließen eines Teilchenschwarms in der klassischen Mechanik überein, wenn Anfangslagen und Geschwindigkeiten der Teilchen um ihre Mittelwerte mit den Schwankungsquadraten $\overline{(\Delta x)_0^2}$ und $\overline{(\Delta v)_0^2}$ verteilt sind. Aber in der klassischen Mechanik läßt sich ein Schwarm annehmen, in dem $\overline{(\Delta x)_0^2}$ und $\overline{(\Delta v)_0^2}$ gleich Null sind. In der Quantenmechanik ist das infolge der Unschärferelation nicht möglich. Abb. 17 kennzeichnet das oben über Bewegung und Zerfließen des Wellenpakets Gesagte.

Als Anwendung der Theorie über die Bewegung eines Wellenpakets fragen wir nach den Bedingungen, unter denen die Streuung eines Teilchens in einem Atomfeld mit Hilfe der Methoden der klassischen Mechanik untersucht werden kann. Der Radius der Wechselwirkungskräfte zwischen dem Atom und dem an ihm vorbeifliegenden Teilchen sei a. Es ist augenscheinlich, daß die Ausdehnung Δx des Wellenpakets um vieles kleiner als a sein muß, wenn von einer Flugbahn des Teilchens innerhalb des Atoms gesprochen werden soll (Abb. 18).

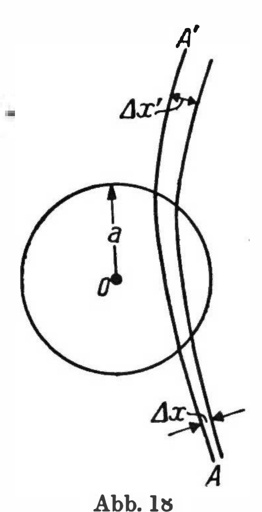


Abb. 18
Streuung des Teilchens im Atomfeld. O Mittelpunkt des Atoms, a Radius der Kraftwirkung, AA' Flugbahn des Wellenpakets, das von der Breite Δx auf die Breite $\Delta x'$ zerfließt

Auf Grund von (34, 10) und (34, 11) schließen wir, daß die kinetische Energie des Teilchens

$$\bar{T} = \frac{\overline{p^2}}{2\mu} \gg \frac{h^2}{8\mu(\Delta x)^2} \gg \frac{h^2}{8\mu a^2}$$

ist (da $\Delta x \ll a$). Unter dieser Bedingung wird das Paket während des Durchgangs durch das Atom keine Zeit zu einem merklichen Zerfließen finden, da die Durchgangszeit

von der Größenordnung $t = \frac{a}{\bar{v}} = \frac{a\mu}{\bar{p}}$ ist. Es folgt weiter aus (34, 17), daß für die Verbreiterung des Wellenpakets gilt: $\Delta x' \simeq \Delta v \cdot t = \left(\frac{\Delta p}{\mu}\right) \cdot \left(\frac{a\mu}{\bar{p}}\right) = \left(\frac{\Delta p}{\bar{p}}\right) \cdot a$; dann ist bei Erfüllung von (34, 11) $(\Delta p \ll \bar{p})$ $\Delta x' \ll a$.

Die Reichweite der Kraft ist größenordnungsmäßig gleich dem Atomradius $a \approx 10^{-8}$ cm. Für ein α-Teilchen der Energie $T = 1$ MeV $= 1{,}6 \cdot 10^{-6}$ erg, z. B., ist $\bar{p}_\alpha = \sqrt{2\mu_\alpha T}$ $= 4{,}6 \cdot 10^{-15}$ (die Masse μ_α des α-Teilchens ist gleich $6{,}7 \cdot 10^{-24}$ g). Andererseits ist $\frac{h}{a}$ $= 1 \cdot 10^{-19}$. Somit ist für ein Teilchen die Ungleichung (34, 11) erfüllt. Folglich kann die Streuung eines α-Teilchens mit den Methoden der klassischen Mechanik untersucht werden (wie das auch zuerst von RUTHERFORD in seiner berühmten Theorie über die Streuung von α-Teilchen getan wurde).

Geht aber ein α-Teilchen in der Nähe des Kerns vorbei, so muß der Einfluß der Kernkräfte berücksichtigt werden, für die die Reichweite $a \simeq 10^{-13}$ cm ist und $\frac{h}{a} = 1 \cdot 10^{-15}$. Dann ist die Ungleichung (34, 11) schlecht erfüllt. Darum kann die Streuung der α-Teilchen durch Kernkräfte (die „anomale" Streuung) nicht nach Methoden der klassischen Mechanik abgeschätzt werden.

Für Elektronen ($\mu_e = 9 \cdot 10^{-28}$ g) haben wir beispielsweise bei $T = 100$ eV ein $\bar{p}_e = 5{,}4 \cdot 10^{-19}$, so daß $\bar{p}_e$ mit $\frac{h}{a}$ vergleichbar ist. Auch in diesem Falle ist die Anwendung der klassischen Mechanik nicht möglich.

§ 35. Der Übergang von der zeitabhängigen SCHRÖDINGERgleichung zur klassischen Gleichung von HAMILTON-JACOBI

Wir haben im vorhergehenden Paragraphen den Zusammenhang zwischen den Bewegungsgleichungen nach der Quantentheorie und den NEWTONschen Gleichungen und somit zwischen der Quantenmechanik und der klassischen Mechanik hergestellt. Dieser Zusammenhang ergibt sich noch auf eine andere Weise. Man kann zeigen, daß die klassische HAMILTON-JACOBIsche Gleichung ein Grenzfall der zeitabhängigen SCHRÖDINGERgleichung ist.

Wir beschränken uns im folgenden auf die Untersuchung der Bewegung eines Teilchens mit der Masse μ in einem Potentialfeld $U(x, y, z, t)$. Die HAMILTON-JACOBIsche Gleichung gilt für die Wirkungsfunktion $S_0(x, y, z, t)$ mit den Eigenschaften

$$p_x = -\frac{\partial S_0}{\partial x}, \quad p_y = -\frac{\partial S_0}{\partial y}, \quad p_z = -\frac{\partial S_0}{\partial z}, \tag{35, 1}$$

worin p_x, p_y, p_z die Komponenten des Teilchenimpulses sind. Die HAMILTON-JACOBIsche Gleichung lautet für diesen Fall

$$\frac{\partial S_0}{\partial t} = \frac{1}{2\mu}\left\{\left(\frac{\partial S_0}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial z}\right)^2\right\} + U(x, y, z, t). \tag{35, 2}$$

Da hier die HAMILTONfunktion

$$H(p_x, p_y, p_z, x, y, z, t) = \frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z, t) \qquad (35, 3)$$

ist, folgt aus (35, 1) und (35, 2), daß die HAMILTON-JACOBIsche Gleichung in der Form geschrieben werden kann:

$$\frac{\partial S_0}{\partial t} = H\left(-\frac{\partial S_0}{\partial x}, \quad -\frac{\partial S_0}{\partial y}, \quad -\frac{\partial S_0}{\partial z}, x, y, z, t\right). \qquad (35, 4)$$

Hängt die HAMILTONfunktion nicht explizit von der Zeit ab, so ist sie meist gleich der Teilchenenergie E. Dann folgt aus (35, 4)

$$\frac{\partial S_0}{\partial t} = E, \quad S_0 = Et - s_0(x, y, z). \qquad (35, 5)$$

Die Gleichungen (35, 1) zeigen, daß die Flugbahnen Linien sind, die zu den Oberflächen $S_0 =$ const orthogonal sind. Hängt H nicht explizit von der Zeit ab, so ändert sich die Form dieser Oberflächen nicht mit der Zeit.

Abb. 19 zeigt diese Oberflächen und die möglichen Flugbahnen der Teilchen.

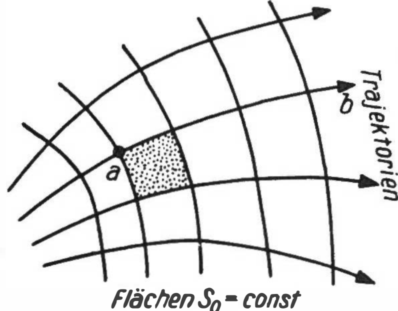


Abb. 19. Flugbahnen und Oberflächen einer konstanten Wirkungsfunktion

Ein Teilchen, das sich im Zeitpunkt $t = 0$ im Punkt a befindet, wird sich im weiteren Verlauf auf der Flugbahn a, b bewegen. Wir stellen uns nun einen Schwarm von Teilchen vor, die verschiedene Anfangskoordinaten x_0, y_0, z_0 besitzen. Im Volumelement ΔV mögen sich $\Delta N = \varrho \Delta V$ Teilchen befinden, wobei ϱ die Teilchendichte ist. Zum Zeitpunkt t werden sich alle diese Teilchen in ein anderes Raumgebiet fortbewegt, aber ihre Zahl wird sich nicht verändert haben. Verfolgt man die Bewegung des Volumelements ΔV, das diesen Teilchen zugeordnet ist, so bleibt in ihm die Teilchenzahl unverändert. Bezeichnen wir den lokalen Differentialquotienten mit $\frac{D}{Dt}$, so erhalten wir

$$\frac{D\Delta N}{Dt} = \Delta V \frac{D\varrho}{Dt} + \varrho \frac{D\Delta V}{Dt} = 0.$$

Nun sind aber die lokalen Ableitungen von ϱ und ΔV gleich

$$\frac{D\varrho}{Dt} = \frac{\partial \varrho}{\partial t} + (\nabla \varrho)\,\mathfrak{v}, \quad \frac{D\Delta V}{Dt} = \operatorname{div} \mathfrak{v} \cdot \Delta V,$$

worin $\mathfrak{v}$ die Teilchengeschwindigkeit ist. Kombinieren wir diese Ausdrücke mit der vorhergehenden Gleichung, so erhalten wir die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div}(\varrho \mathfrak{v}) = 0. \tag{35, 6}$$

Nach (35, 1) ist

$$\mathfrak{v} = \frac{\mathfrak{p}}{\mu} = -\frac{1}{\mu} \nabla S_0. \tag{35, 7}$$

Daher können wir (35, 6) auf folgende Form bringen:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} - \frac{1}{\mu} \operatorname{div}(\varrho \nabla S_0) = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{\partial \varrho}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \{\nabla \varrho \nabla S_0 + \varrho \nabla^2 S_0\}. \tag{35, 8}$$

Der Teilchenschwarm bewegt sich somit wie eine Flüssigkeit. Das von ihm eingenommene Volumen „zerfließt" nicht. Es deformiert sich nur.

Die Gleichungen (35, 8) können auch anders gedeutet werden. Dividieren wir die Teilchenzahl ΔN im Volumen ΔV durch die Gesamtzahl N der Teilchen, so können wir $\frac{\Delta N}{N}$ als die Wahrscheinlichkeit ansehen, ein Teilchen im Volumen ΔV zu finden, und die Dichte ϱ können wir als Wahrscheinlichkeitsdichte ansehen.

Wir wenden uns nun der Quantenmechanik zu. Wir wollen zeigen, daß die zeitabhängige SCHRÖDINGERgleichung

$$i h \frac{\partial \psi}{\partial t} = H \psi, \quad H = -\frac{h^2}{2\mu} \nabla^2 + U(x, y, z, t) \tag{35, 9}$$

annähernd zu den gleichen Ergebnissen führt wie die eben untersuchte HAMILTON-JACOBIsche Gleichung. Dazu stellen wir die Wellenfunktion ψ in folgender Form dar:

$$\psi = e^{-\frac{i}{h} S}, \tag{35, 10}$$

worin S eine gewisse unbekannte Funktion ist. Berücksichtigen wir, daß

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = -\frac{i}{h} \frac{\partial S}{\partial x} \psi, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{1}{h^2} \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 \psi - \frac{i}{h} \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \psi,$$

so erhalten wir durch Einsetzen von (35, 10) in (35, 9) die Gleichung für die Funktion S:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2\mu} \left\{\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2\right\} + U(x, y, z, t) + \frac{i h}{2\mu} \nabla^2 S. \tag{35, 11}$$

Wir entwickeln S nach Potenzen von (ih):

$$S = S_0 + (ih)\, S_1 + (ih)^2 S_2 + \cdots \tag{35, 12}$$

Setzen wir (35, 12) in (35, 11) ein und vergleichen wir die Koeffizienten für gleiche Potenzen von h, so erhalten wir die Gleichungen

$$\frac{\partial S_0}{\partial t} = \frac{1}{2\mu}\left\{\left(\frac{\partial S_0}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial z^2}\right)^2\right\} + U(x, y, z, t), \tag{35, 13}$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = \frac{1}{2\mu}\left\{2\frac{\partial S_0}{\partial x}\frac{\partial S_1}{\partial x} + 2\frac{\partial S_0}{\partial y}\frac{\partial S_1}{\partial y} + 2\frac{\partial S_0}{\partial z}\frac{\partial S_1}{\partial z} + \nabla^2 S_0\right\}$$

$$= \frac{1}{2\mu}\{2 \nabla S_0 \nabla S_1 + \nabla^2 S_0\} \tag{35, 13'}$$

usw.

Die erste dieser Gleichungen stimmt mit der HAMILTON-JACOBIschen Gleichung (35, 2) überein, und die zweite, wie leicht zu ersehen ist, mit der Kontinuitätsgleichung (35, 8). Denn die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in der Umgebung des Punktes x, y, z zu finden, ist

$$\varrho = |\psi|^2 = e^{2S_1 + \cdots}. \tag{35, 14}$$

Daraus folgt

$$\nabla \varrho = 2 \nabla S_1 e^{2S_1 + \cdots}, \quad \frac{\partial \varrho}{\partial t} = 2\frac{\partial S_1}{\partial t} e^{2S_1}.$$

Multiplizieren wir die Gleichung (35, 13') mit $2e^{2S_1}$, so erhalten wir die Kontinuitätsgleichung (35, 8).

Wir müssen noch klären, in welchem Bereich die angenäherte Lösung der SCHRÖDINGERgleichung angewendet werden darf. Beim Übergang von (35, 11) zur Gleichung (35, 13) haben wir das Glied $\frac{ih}{2\mu}\nabla^2 S$ unberücksichtigt gelassen. Das war zulässig, wenn

$$\frac{1}{2\mu}(\nabla S_0)^2 \gg \left|\frac{ih}{2\mu}\nabla^2 S_0\right|. \tag{35, 15}$$

Benutzt man (35, 1), so kann diese Ungleichung in der Form

$$\frac{p^2}{2\mu} \gg \frac{h}{2\mu}|\operatorname{div} \mathfrak{p}| \tag{35, 16}$$

geschrieben werden.

Diese Ungleichung bedeutet, daß die kinetische Energie groß und die Impulsänderungen $|\operatorname{div} \mathfrak{p}|$ klein sein müssen. Im Falle einer Dimension erhalten wir

$$p^2 \gg h\frac{dp}{dx}. \tag{35, 16'}$$

Setzen wir die Länge der DE BROGLIEschen Welle ein, so finden wir

$$\frac{d\lambda}{dx} \ll 2\pi, \tag{35, 17}$$

d.h., *die Wellenlänge muß, als Funktion der Koordinaten betrachtet, langsam* veränderlich sein.

§ 36. Quantenmechanik und Optik

Die Parallelen, die HAMILTON zwischen der geometrischen Optik und der Mechanik zog, waren geschichtlich eine der Quellen der Quantenmechanik. Diese vergessene Analogie wurde von DE BROGLIE zur Entwicklung der modernen Physik herangezogen. Mit ihrer Hilfe wurden die ersten Ansätze zur Quantenmechanik (Wellenmechanik) gewonnen.[1] Ebenso wurde oft gesagt, SCHRÖDINGER hätte eine der Wellenoptik analoge Mechanik aufgebaut.

Analogien helfen zwar oft bei der Lösung irgendeines physikalischen Problems, aber sie bleiben doch nur Analogien. Die endgültig von SCHRÖDINGER aufgestellte Gleichung stimmt mit keiner einzigen der vorher bekannten Gleichungen für die Fortpflanzung von Wellen überein. Letztere sind stets Gleichungen zweiter Ordnung in bezug auf die Zeit, während die SCHRÖDINGERgleichung bezüglich der Zeit von erster Ordnung ist. Außerdem bestehen noch weitere Unterschiede.

Immerhin bleibt es interessant, die SCHRÖDINGERgleichung mit der Gleichung der Wellenoptik zu vergleichen. Nehmen wir an, wir hätten ein homogenes Medium, in dem sich die Wellen mit einer Geschwindigkeit v fortpflanzen. Dann ist die Gleichung für die Wellenfunktion f

$$\nabla^2 f - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = 0. \tag{36, 1}$$

Für eine Welle, die eine Schwingungsfrequenz ω besitzt, kann gesetzt werden:

$$f = u e^{-i\omega t}. \tag{36, 2}$$

Dann erhalten wir aus (36, 1)

$$\nabla^2 u + k^2 u = 0, \quad k^2 = \frac{\omega^2}{v^2}, \tag{36, 3}$$

$\left(k = \frac{2\pi}{\lambda}\right.$ bedeutet die Wellenzahl, λ die Wellenlänge$\left.\right)$. Die Gleichung (36, 3) ist für ein homogenes Medium streng anwendbar. Aber sie beschreibt die Beugungs- und Interferenzerscheinungen auch dann, wenn man die Ge-

[1]) Vgl. [13].

[2]) In Wirklichkeit sieht die Gleichung für die Wellenfortpflanzung im inhomogenen Medium (z. B. elektromagnetischer Wellen in einem Medium mit variabler Dielektrizitätskonstante) komplizierter aus als (36, 3).

schwindigkeit v als eine Funktion der Koordinaten betrachtet. Sie kann daher auch als die Wellengleichung für ein inhomogenes Medium betrachtet werden.[2]) Dann wird k^2 eine Koordinatenfunktion sein. Wir wollen auch in diesem Falle k als Wellenzahl und $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ als Wellenlänge bezeichnen.

Wir setzen den Brechungsindex $n(x, y, z)$ ein:

$$n(x, y, z) = \frac{k}{k_0} = \frac{\lambda_0}{\lambda}, \tag{36, 4}$$

worin λ_0 die Wellenlänge im Vakuum ist. Dann läßt sich die Gleichung (36, 3) in folgender Form schreiben:

$$\nabla^2 u + k_0^2 n^2 u = 0. \tag{36, 5}$$

Ändert sich der Brechungsindex n im Bereiche einer Wellenlänge nur wenig, so können wir aus der Wellengleichung (36, 5) die Grundgleichung der geometrischen Optik erhalten (im gegenteiligen Fall haben wir es mit einer Beugung der Wellen an den Inhomogenitäten des Mediums zu tun).

Wir nehmen an:

$$u = a e^{ik_0\theta}, \tag{36, 6}$$

worin a die Amplitude und $k_0\theta$ die Phase der Welle sind. Ist die Wellenlänge klein, so ist k_0 groß. Wir entwickeln a und θ nach reziproken Potenzen von k_0:

$$a = a_0 + \frac{1}{k_0} a_1 + \frac{1}{k_0^2} a_2 + \cdots, \tag{36, 7}$$

$$\theta = \theta_0 + \frac{1}{k_0} \theta_1 + \frac{1}{k_0^2} \theta_2 + \cdots. \tag{36, 8}$$

Setzen wir (36, 7) und (36, 8) in (36, 6) und (36, 6) in (36, 5) ein und fassen dabei die gleichen Potenzen von k_0 zusammen, so erhalten wir die Gleichung (36, 5) in der Form

$$-k_0^2 a_0 (\nabla \theta_0)^2 + k_0^2 n^2 a_0 + O(k_0) = 0, \tag{36, 9}$$

worin $O(k_0)$ die Glieder vom ersten Grade in k_0 und niedriger bedeuten. Vernachlässigen wir die niedrigeren Potenzen von k_0, so erhalten wir

$$(\nabla \theta_0)^2 = n^2. \tag{36, 10}$$

Das aber ist die Grundgleichung der geometrischen Optik. Sie drückt die Flächen der konstanten Phase durch den Brechungsindex $n(x, y, z)$ aus:

$$\theta_0(x, y, z) = \text{const.} \tag{36, 11}$$

Die Strahlen werden zu Linien, die zu diesen Oberflächen orthogonal sind.

Wir stellen der Gleichung (36, 9) die HAMILTON-JACOBIsche Gleichung (35, 2) für die Wirkungsfunktion S_0 gegenüber. Führen wir dort die Substitution $S_0 = Et - s_0$ durch, so läßt sich (35, 2) wie folgt schreiben:

$$(\nabla s_0)^2 = 2\mu[E - U(x, y, z)]. \qquad (36, 12)$$

Vergleichen wir diese Gleichung mit (36, 10), so erkennen wir, daß die Ausbreitung kurzwelliger Strahlen (großes k_0) in einem inhomogenen Medium mit dem Brechungsindex $n(x, y, z)$ mit der Bewegung eines Massenpunktes in einem Kraftfeld mit der potentiellen Energie $U(x, y, z)$ verglichen werden kann, wobei die Größe $\sqrt{2\mu(E - U)}$ dem Brechungsindex und die Größe s_0 der Phase entsprechen. Die Teilchenflugbahnen sind Linien, die zu den Flächen $s_0(x, y, z) = \text{const}$ orthogonal sind. Daher stimmen diese Bahnen mit Lichtstrahlen in einem Medium überein, dessen Brechungsindex n proportional $\sqrt{2\mu(E - U)}$ ist. Die klassische Mechanik des materiellen Punktes ist somit analog der geometrischen Optik.

Faßt man die Gleichung (36, 3) als eine Gleichung der Wellenoptik auf, dann kann man sagen, daß die Wellenmechanik (Quantenmechanik) der Wellenoptik analog ist. In der Tat führt die SCHRÖDINGERgleichung

$$ih\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2\psi + U(x, y, z)\,\psi$$

durch die Substitution

$$\psi = ue^{-i\frac{E}{h}t} \qquad (36, 13)$$

zur Gleichung

$$\nabla^2 u + \frac{2\mu}{h^2}[E - U]\,u = 0. \qquad (36, 14)$$

Es mögen jetzt in einem gewissen Raumbereich keine Kräfte vorhanden sein: $U = C = \text{const}$. Bezeichnen wir die Wellenzahl in diesem Bereich mit k_0, dann ist

$$k_0^2 = \frac{2\mu}{h^2}(E - C) \qquad (36, 15)$$

(gewöhnlich wird $C = 0$ angenommen). Führt man den Brechungsindex ein, der diesem Raumgebiet entspricht:

$$n^2 = \frac{E - U}{E - C} = \frac{k^2}{k_0^2}, \qquad (36, 16)$$

so können wir der Gleichung (36, 14) folgende Form geben:

$$\nabla^2 u + k_0^2 n^2 u = 0, \qquad (36, 17)$$

die mit (36, 5) übereinstimmt.

Einfachste Aufgaben zur Berechnung der Brechung und Reflexion von Wellen sind im § 96 angeführt.

Wir haben bei der Ableitung von (36, 10) aus (36, 9) die Glieder $O(k_0)$ vernachlässigt. Rechnet man diese Glieder aus, so überzeugt man sich leicht davon, daß das Glied $k_0 \nabla^2 \theta_0$ gegenüber $k_0^2 (\nabla \theta_0)^2$ vernachlässigt werden kann. Betrachten wir der Einfachheit halber eine einzige Dimension, so können wir die Bedingung für die Berechtigung unserer Näherung wie folgt ausdrücken:

$$k_0^2 \left(\frac{\partial \theta_0}{\partial x}\right)^2 \gg k_0 \left|\frac{\partial^2 \theta_0}{\partial x^2}\right|. \tag{36, 18}$$

Berücksichtigen wir, daß $k = \frac{2\pi}{\lambda} = k_0 \frac{\partial \theta_0}{\partial x}$ ist, erhalten wir

$$\left|\frac{\partial \lambda}{\partial x}\right| \ll 2\pi, \tag{36, 19}$$

was mit der früher erhaltenen Bedingung (35, 17) für den Übergang von der SCHRÖDINGERgleichung zur HAMILTON-JACOBI-Gleichung übereinstimmt.

Aus (36, 16) folgt, daß sich der Brechungsindex n und zugleich mit ihm die Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ merklich nur in jenem Raumbereich ändern, wo sich die potentielle Energie U merklich ändert, d.h. innerhalb der Reichweite a der Kräfte. Ist diese Reichweite $a \gg \lambda$, so werden sich auf der Strecke λ sowohl U wie n wenig ändern (ausgenommen einige Sonderfälle äußerst starker Änderungen der potentiellen Energie).[1])

Deshalb kann für orientierende Rechnungen die Bedingung (36, 19) durch die einfachere Bedingung

$$\lambda \ll a$$

ersetzt werden. Wir überlassen dem Leser die Anwendung dieser Bedingung auf die im § 34 angeführten Beispiele.

§ 37. Die quasiklassische Näherung (WENTZEL-KRAMERS-BRILLOUIN-Methode)

Der in den Paragraphen 35 und 36 beschriebene Zusammenhang zwischen der Quantenmechanik und der klassischen Mechanik bzw. Optik erlaubt es, für die Lösung der SCHRÖDINGERgleichung eine Näherungsmethode anzugeben, die anwendbar ist, wenn die Bedingung (36, 19) erfüllt ist, d.h. die Wellenlänge sich schwach ändert. Das ist vom Standpunkt der Optik dann der Fall, wenn sich der Brechungsindex $n(x)$ des Mediums im Raum schwach ändert.

Nehmen wir an, daß entsprechend (36, 12) und (36, 13)

$$\psi = e^{-\frac{i}{h}(Et - s)} \tag{37, 1}$$

gilt, und berücksichtigen wir

$$s = s_0 + ihs_1 + \cdots$$

[1]) Es könnte der Eindruck entstehen, daß für beliebige Partikel, die eine hinreichend große Energie und damit eine kleine Wellenlänge λ besitzen, die klassische Mechanik stets anwendbar ist. Aber das trifft nicht zu. Bei zunehmender Teilchenenergie treten nichtelastische Stöße auf (Ionisierung und Anregung der Atome, Bremsstrahlung, Anregung und Spaltung des Atomkerns u.a.m.), die ohne Anwendung der Quantenmechanik nicht berechnet werden können.

[vgl. (35, 12)], so folgt

$$\psi = e^{s_1} e^{-\frac{i}{h}(Et - s_0)} \qquad (37, 1')$$

Wir betrachten im folgenden den Fall, in dem das Potential U nur von einer Koordinate abhängt ($U = U(x)$), so daß s_0 und s_1 ebenfalls Funktionen von x allein sind.

Es gilt dann $\nabla s_0 = \left(\frac{ds_0}{dx}, 0, 0\right)$, und aus (36, 12) ergibt sich die Gleichung

$$s_0(x) = \int p(x)\, dx, \qquad (37, 2)$$

in der $p(x)$ den Impuls des Teilchens bedeutet:

$$p(x) = \pm \sqrt{2\mu [E - U(x)]} = \pm |p(x)|. \qquad (37, 2')$$

Wir berechnen s_1 mit Hilfe der Gleichung (35, 13'), in der $\partial s_1/\partial t$ gleich Null gesetzt werden muß. Es ergibt sich

$$2 \frac{ds_0}{dx} \frac{ds_1}{dx} + \frac{d^2 s_0}{dx^2} = 0. \qquad (37, 3)$$

Daraus folgt

$$s_1 = -\tfrac{1}{2} \ln p(x) + \ln c,$$

so daß

$$\psi = \frac{c}{\sqrt{p(x)}} e^{\frac{i}{h} \int p(x) dx} \qquad (37, 4)$$

wird. In dieser Näherung ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Intervall $(x, x + dx)$ anzutreffen,

$$w(x)\, dx = |\psi(x)|^2\, dx = \frac{|c|^2\, dx}{p(x)}. \qquad (37, 5)$$

Sie ist also der Geschwindigkeit $v(x) = p(x)/\mu$ umgekehrt proportional und damit der Zeit, in der das Teilchen das Intervall $(x, x + dx)$ durchläuft, direkt proportional. Das ist nach der klassischen Theorie zu erwarten. Berücksichtigt man die nach (37, 2') möglichen beiden Vorzeichen von $p(x)$, so erhält man die vollständige Lösung durch Superposition von zwei Lösungen:

$$\psi(x) = \frac{c_1}{\sqrt{p(x)}} e^{\frac{i}{h} \int_a^x |p(x)|\, dx} + \frac{c_2}{\sqrt{p(x)}} e^{-\frac{i}{h} \int_a^x |p(x)|\, dx} \qquad (37, 6)$$

Die Konstanten c_1, c_2 und a müssen aus den Randbedingungen, denen die Wellenfunktion genügen muß, berechnet werden.[1]) Von den drei Konstanten sind natürlich nur zwei voneinander unabhängig.

Die Umkehrpunkte, in denen die Gesamtenergie E gleich der potentiellen Energie $U(x)$ ist, müssen besonders untersucht werden. In solchen Punkten sind die kinetische Energie und der Impuls des Teilchens gleich Null ($T = 0$, $p = 0$).

---

[1]) Vgl. Anhang VIII.

In der klassischen Mechanik ändert sich in einem Umkehrpunkt das Vorzeichen der Geschwindigkeit, und das Teilchen beginnt sich in entgegengesetzter Richtung zu bewegen. Das erklärt die Bezeichnung Umkehrpunkt.

Vom Wellenstandpunkt ist auch im Gebiet $E < U(x)$ eine Bewegung möglich (dieser Fall wird in den Paragraphen 96 und 97 ausführlich betrachtet). Die Größe $p(x)$ ist dort rein imaginär und besitzt selbstverständlich nicht mehr die Bedeutung eines Impulses:

$$p(x) = \pm\, i\sqrt{2\mu[U(x) - E]} = \pm\, i\,|p(x)|. \qquad (37, 2'')$$

Eine der Lösungen in (37, 6) wird im betrachteten Fall mit zunehmendem x unbeschränkt wachsen. Da nur beschränkte Wellenfunktionen physikalisch sinnvoll sind, muß die Konstante c_2 im Gebiet $E < U(x)$ gleich Null gesetzt werden, so daß

$$\psi(x) = \frac{c_1}{\sqrt{|p(x)|}}\, e^{-\frac{1}{\hbar}\int\limits_a^x |p(x)|\, dx} \qquad (37, 6')$$

gilt.

Für die folgenden Betrachtungen ist es zweckmäßig, die Konstante a gleich der Größe von x in einem Umkehrpunkt zu wählen: $E = U(a)$, $p(a) = 0$.

Wie aus (37, 6) und (37, 6′) hervorgeht, werden die gefundenen genäherten Lösungen in den Umkehrpunkten unendlich groß. Wenn man die Lösungen für beide Seiten eines Umkehrpunktes miteinander verbinden will, muß man daher in der Umgebung des Umkehrpunktes eine genauere Lösung der SCHRÖDINGERgleichung betrachten.

Zu diesem Zweck entwickelt man das Potential $U(x)$ in der Umgebung von $x = a$ in der Form

$$U(x) = U(a) + \left(\frac{dU}{dx}\right)_a (x - a) + \cdots$$

und löst die SCHRÖDINGERgleichung für das erhaltene lineare Potential. Wir geben hier nur die Resultate der Rechnungen an.

Nehmen wir an, daß $E < U(x)$ für $x > a$ und $E > U(x)$ für $x < a$ ist, so zeigt es sich, daß die Konstanten wie folgt zu wählen sind:[1])

$$\psi(x) = \frac{c}{\sqrt{p(x)}} \sin\left\{\frac{1}{\hbar}\int\limits_x^a p(x)\, dx + \frac{\pi}{4}\right\}, \quad x < a \qquad (37, 7)$$

und

$$\psi(x) = \frac{c}{2\sqrt{|p(x)|}}\, e^{-\frac{1}{\hbar}\int\limits_a^x |p(x)|\, dx}, \quad x > a. \qquad (37, 7')$$

[1]) Vgl. z. B. Л. Ландау und Е. Лифшиц; Квантовая механика, ГИТТЛ (L. LANDAU und E. LIFSCHITZ, Quantenmechanik, Staatsverlag für techn.-theor. Literatur) 1948, oder L. LANDAU und E. LIFSHITZ, Quantum Mechanics, Pergamon Press, London–Paris 1958.

Im Falle $E > U(x)$ hat man für $x > a$

$$\psi(x) = \frac{c}{\sqrt{p(x)}} \sin \left\{ \frac{1}{h} \int_a^x p(x)\, dx + \frac{\pi}{4} \right\}. \tag{37, 7''}$$

Wir nehmen nun an, daß das Gebiet, in dem sich das Teilchen bewegt, begrenzt ist. Das Teilchen soll sich zwischen zwei Umkehrpunkten bewegen ($b < x < a$).

In (37, 7″) muß dann an Stelle von a die Grenze b eingesetzt werden. Offensichtlich müssen die beiden Lösungen (37, 7) und

$$\psi(x) = \frac{c}{\sqrt{p(x)}} \sin \left\{ \frac{1}{h} \int_b^x p(x)\, dx + \frac{\pi}{4} \right\} \tag{37, 8}$$

im Intervall $b < x < a$ miteinander übereinstimmen. Das ist aber nur möglich, wenn die Bedingung

$$\frac{1}{h} \int_a^b p(x)\, dx + \frac{\pi}{2} = (n + 1)\pi \tag{37, 9}$$

erfüllt ist, wobei n eine ganze Zahl ist.

Erstreckt man die Integration über den gesamten Weg des Teilchens von a nach b und in entgegengesetzter Richtung, so erhält man

$$\oint p(x)\, dx = (n + \tfrac{1}{2}) \cdot 2\pi h. \tag{37, 10}$$

Diese Gleichung ist gerade die Quantisierungsbedingung der alten halbklassischen BOHRschen Theorie. Der Term $^1/_2$ in der Klammer ist nicht wesentlich, weil die quasiklassische Näherung streng genommen nur für $n \gg 1$ (d.h. kleine Wellenlängen) anwendbar ist.

VII. Die Grundlagen der Darstellungstheorie

§ 38. Die verschiedenen Darstellungen von Zuständen quantenmechanischer Systeme

Wir haben gesehen, daß in der Quantenmechanik die gleichzeitige Verwendung einer Reihe klassischer Korpuskulargrößen (p_x und x, T und U, M_x und M_y u.a.) jeden Sinn verliert, da es in der Natur Gesamtheiten, in denen die angeführten Größenpaare gleichzeitig beobachtbar sind, nicht gibt.

Daher können alle Meßvorrichtungen in bezug auf jedes quantenmechanische System in Gruppen unterteilt werden. Durch die Vorrichtungen einer dieser Gruppen werden die Teilchen (oder, allgemeiner, Systeme) der Gesamtheit nach Merkmalen gesondert. Dadurch ist eine Sonderung nach den für eine der anderen dieser Gruppen charakteristischen Merkmalen ausgeschlossen. Haben wir es z.B. mit Teilchen zu tun, deren Schwerpunktskoordinaten x, y, z sind, so können wir leicht zwei Gruppen von Meßvorrichtungen unterscheiden: Zur ersten Gruppe gehören die Meßvorrichtungen, die die Gesamtheit unserer Teilchen nach den Koordinaten x, y, z oder beliebigen Funktionen $F(x, y, z)$ von ihnen [z.B. nach der potentiellen Energie $U(x, y, z)$] analysieren, zur zweiten Gruppe aber solche, die sie nach den Impulsen p_x, p_y, p_z oder beliebigen Funktionen $\Phi(p_x, p_y, p_z)$ der Impulse [z.B. nach der kinetischen Energie $T(p_x, p_y, p_z)$] analysieren. Auch andere Gruppen von Meßvorrichtungen sind möglich.

Wir haben bisher den Teilchenzustand durch eine Wellenfunktion $\psi(x)$ dargestellt, die nur von einer Koordinate des Teilchens abhing. (Der Einfachheit halber verwenden wir auch im weiteren nur die eine Koordinate x.)

Die Sonderung der Teilchen nach den Koordinaten x wird durch Apparate vollzogen, die eine Sonderung nach p_x (im folgenden schreiben wir nur p statt p_x) ausschließen. Nehmen wir aber an, wir interessieren uns nicht für eine Sonderung der Teilchen nach ihren x-Koordinaten, sondern nach ihren Impulsen; dann müssen wir also eine Vorrichtung verwenden, die die Gesamtheit nicht nach x, sondern nach p analysiert. Die Wellenfunktion ψ, die die Gesamtheit beschreibt, ist aber als Funktion von x ausgedrückt. Läßt sich nun der Zustand der Gesamtheit so beschreiben, daß die Wellenfunktion eine Funktion des Impulses p wird?

Im ersten Fall sagen wir, der Zustand bezieht sich auf eine Vorrichtung, die die Gesamtheit nach den Teilchenkoordinaten x analysiert (erstes „Ab-

zählsystem"), im zweiten Falle aber auf eine Vorrichtung, die die Gesamtheit nach den Impulsen p analysiert (zweites „Abzählsystem"). Man drückt sich kurz so aus: Der Zustand ist in der „x"-Darstellung oder in der „p"-Darstellung gegeben.[1])

Die „p"-Darstellung ist sehr leicht zu finden. Es sei eine Wellenfunktion $\psi(x, t)$ („x"-Darstellung) gegeben. Wir entwickeln diese Funktion nach den Eigenfunktionen $\psi_p(x)$ des Impulsoperators (d.h. in ein FOURIERintegral). Dann ist

$$\psi(x, t) = \int c(p, t)\, \psi_p(x)\, dp, \tag{38, 1}$$

$$c(p, t) = \int \psi(x, t)\, \psi_p^*(x)\, dx. \tag{38, 2}$$

Kennen wir die Amplituden $c(p, t)$, so kennen wir auch $\psi(x, t)$, die Angabe von $c(p, t)$ bestimmt $\psi(x, t)$ vollständig. $c(p, t)$ kann daher als die durch den Impuls p beschriebene Wellenfunktion aufgefaßt werden, die physikalisch den gleichen Teilchenzustand beschreibt, wie die Funktion $\psi(x, t)$. Die Formel (38, 1) ist als die Transformation der Wellenfunktion aus der „p"-Darstellung in die „x"-Darstellung und (38, 2) als Transformation aus der „x"-Darstellung in die „p"-Darstellung aufzufassen.

Wir untersuchen jetzt die Darstellung, in der die Teilchenenergie E als unabhängige Variable gewählt ist. E möge ein diskretes Spektrum mit den Werten $E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots$ besitzen. Die entsprechenden Eigenfunktionen bezeichnen wir mit $\psi_1(x), \psi_2(x), \ldots$ Wir können die Wellenfunktion $\psi(x, t)$ als Reihe darstellen:

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n(t)\, \psi_n(x), \tag{38, 3}$$

$$c_n(t) = \int \psi(x, t)\, \psi_n^*(x)\, dx. \tag{38, 4}$$

Die Angabe sämtlicher Amplituden $c_n(t)$ bestimmt wiederum $\psi(x, t)$. Umgekehrt bestimmt die Angabe von $\psi(x, t)$ auch $c_n(t)$. Daher kann die Gesamtheit aller $c_n(t)$ als Wellenfunktion angesehen werden, die den gleichen Zustand wie $\psi(x, t)$ beschreibt, in der aber die Energie E als unabhängige Variable gewählt ist.[2])

Von diesem Gesichtspunkt aus ist die Formel (38, 3) eine Transformation der Wellenfunktion von der „E"-Darstellung in die „x"-Darstellung. (38, 4) ist als die reziproke Transformation anzusehen. Aus (38, 1), (38, 2), (38, 3) und (38, 4) folgt, daß *die Wahrscheinlichkeit, einen Wert der unabhängigen Variablen zu finden, gleich dem Quadrat des Betrages der Wellenfunktion in der entsprechenden Darstellung ist.* Haben wir nämlich einen Zustand $\psi(x, t)$ gegeben, so ist die Wahrscheinlichkeit $w(x, t)$, einen Koordinatenwert zu finden, der zwischen x und $x + dx$ liegt, gleich

$$w(x, t)\, dx = |\psi(x, t)|^2 dx. \tag{38, 5}$$

---

[1]) D.h. „Koordinatendarstellung" bzw. „Impulsdarstellung".

[2]) Analog zu $c(p, t)$ könnten wir statt $c_n(t)$ $(n = 1, 2, 3)$ schreiben: $c(E, t)$ $(E = E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots)$.

Die Wahrscheinlichkeit $w(p, t)$ für einen Impuls p, der zwischen p und $p + dp$ liegt, ist

$$w(p, t)\, dp = |c(p, t)|^2 dp. \tag{38, 6}$$

Die Wahrscheinlichkeit $w(E_n, t)$, eine Energie gleich E_n zu finden, ist gleich

$$w(E_n, t) = |c_n(t)|^2 = |c(E_n, t)|^2. \tag{38, 7}$$

§ 39. Die verschiedenen Darstellungen von Operatoren mechanischer Größen. Matrizen

Um die Darstellungstheorie der Zustände ψ in den verschiedenen unabhängigen Variablen zum Abschluß zu bringen, müssen wir noch ein Verfahren zur Darstellung der Operatoren in diesen Variablen angeben. Wir hatten bisher die Operatoren L als „Funktion" von x betrachtet und angenommen, L hätte die Form $L\left(-ih\frac{\partial}{\partial x}, x\right)$. In einem solchen Falle wirkt der Operator auf die Funktion $\psi(x)$ und erzeugt dadurch eine neue Funktion $\varphi(x)$:

$$\varphi(x) = L\left(-ih\frac{\partial}{\partial x}, x\right)\psi(x). \tag{39, 1}$$

Wir können daher sagen, *für den Operator haben wir die „x" Darstellung gewählt.*

Wir wollen jetzt den entsprechenden Operator L in der Energie-Darstellung finden („E"-Darstellung). Dabei wollen wir annehmen, daß die Energie ein diskretes Spektrum von Werten E_n besitzt. Die entsprechenden Eigenfunktionen seien $\psi_n(x)$. Dann können wir die Funktionen φ und ψ folgendermaßen ausdrücken:

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x), \tag{39, 2}$$

$$\varphi(x) = \sum_n b_n \psi_n(x). \tag{39, 3}$$

Die Gesamtheit der c_n ist das ψ in der „E"-Darstellung und die Gesamtheit der b_n die Funktion φ ebenfalls in der „E"-Darstellung. Der Operator L leitet aus ψ eine neue Funktion φ ab und damit zugleich aus c_n neue Amplituden b_n Gelingt es nun, eine Operation zu finden, die die b_n unmittelbar durch die c_n ausdrückt, dann haben wir damit auch den Operator L in der „E"-Darstellung gefunden. Dazu setzen wir ψ und φ aus (39, 2) und (39, 3) in (39, 1) ein und erhalten

$$\sum_n b_n \psi_n(x) = \sum_n c_n \cdot L\psi_n(x). \tag{39, 4}$$

Multiplizieren wir (39, 4) mit $\psi_m^*(x)$ und integrieren über alle x-Werte, so erhalten wir wegen der Orthogonalität der Funktionen $\psi_n(x)$

$$b_m = \sum_n L_{mn} c_n, \tag{39, 5}$$

worin

$$L_{mn} = \int \psi_m^*(x) \cdot L\psi_n(x) \cdot dx. \tag{39, 6}$$

Kennen wir alle Werte von L_{mn}, so können wir nach der Formel (39, 5) alle Amplituden (die Funktion φ in der „E“-Darstellung) auf Grund der gegebenen c_n (d.h. auf Grund der Funktion ψ in „E“-Darstellung) finden. Die Gesamtheit aller Größen von L_{mn} muß daher als der *Operator* $\boldsymbol{L}$ *in der „E“-Darstellung angesehen werden.*

Diese Gesamtheit läßt sich als quadratisches Schema darstellen:

$$L = \left| \begin{matrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} & \dots & L_{1n} & \dots \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} & \dots & L_{2n} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ L_{m1} & L_{m2} & L_{m3} & \dots & L_{mn} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots , \end{matrix} \right| , \tag{39, 7}$$

das eine unendliche Anzahl von Zeilen und Spalten aufweist. Ein solches Schema wird *Matrix* genannt. Die Größen L_{mn} heißen *Matrixelemente*, jedes Matrixelement besitzt zwei Indizes.[1]) Der erste gibt die Nummer der Zeile, der zweite die der Spalte an. Es ist gleichgültig, wie wir die Zeilen und Spalten einer solchen Matrix ordnen. Aber natürlich muß bei jeder Rechnung stets die gleiche Anordnung eingehalten werden. Wir vereinbaren, die Numerierung der Zeilen und Spalten nach zunehmenden Eigenwerten vorzunehmen:

$$E_1 \leqq E_2 \leqq E_3 \leqq \dots \leqq E_n \leqq \dots$$

Die Darstellung der Operatoren L läßt sich auch in dem Falle finden, wo die unabhängige Variable kontinuierlich ist. Wir nehmen als Beispiel die „p“-Darstellung. Analog zu (39, 2) und (39, 3) erhalten wir:

$$\psi(x) = \int c(p)\, \psi_p(x)\, dp, \tag{39, 2'}$$

$$\varphi(x) = \int b(p)\, \psi_p(x)\, dp, \tag{39, 3'}$$

worin $c(p)$ und $b(p)$ die Funktionen ψ und φ in der „p“-Darstellung sind. Wir wollen nun den Zusammenhang zwischen $c(p)$ und $b(p)$ suchen.

Setzen wir (39, 2') und (39, 3') in (39, 1) ein, so erhalten wir:

$$\int b(p)\, \psi_p(x)\, dp = \int c(p) \cdot L \psi_p(x) \cdot dp. \tag{39, 4'}$$

[1]) Oft werden andere, von Dirac eingeführte Bezeichnungen für die Matrixelemente gebraucht. Und zwar schreibt man

$$\langle m \,|\, L \,|\, n \rangle \quad \text{anstatt} \quad L_{mn}$$

oder ausführlicher:

$$\langle E_m \,|\, L \,|\, E_n \rangle \quad \text{anstatt} \quad L_{mn}.$$

Letztere Bezeichnung gibt nicht nur den Operator (L) an, zu dem das Matrixelement gehört, sondern auch die Darstellung, in der er genommen wird (E) und schließlich die Nummern der Eigenwerte m und n, denen das Matrixelement zugehört. Eine solche Bezeichnung ist besonders praktisch im Falle der Entartung (§ 21), wenn die Wellenfunktionen durch mehrere Indizes charakterisiert sind.

Multiplizieren wir diese Gleichung mit $\psi_{p'}^*(x)$ und integrieren wir über x, so erhalten wir infolge der Orthogonalität der Funktionen $\psi_p(x)$

$$\int b(p)\delta(p'-p)\,dp = \int c(p)\,dp \int \psi_{p'}^* \cdot L\psi_p \cdot dx$$

oder

$$b(p') = \int L_{p'p}\, c(p)\,dp, \qquad (39,5')$$

worin

$$L_{p'p} = L(p',p) = \int \psi_{p'}^*(x) \cdot L\psi_p(x) \cdot dx. \qquad (39,6')$$

Die Größe $L_{p'p}$ ist der Operator L in „p"-Darstellung. Sie hängt von zwei Variablen p' und p ab, die die gleichen Werte durchlaufen. Wir werden $L_{p'p}$ nach wie vor als das *Matrixelement des Operators* L in „p"-Darstellung bezeichnen und die Gesamtheit der Werte von $L_{p'p}$ als *Matrix*. Es ist klar, daß wir in diesem Fall $L_{p'p}$ nicht in Form eines Schemas darstellen können. Trotzdem werden wir auch hier p' als *Zeilennummer* und p als *Spaltennummer* bezeichnen.

Wir sehen, daß die Operatoren in jeder Darstellung durch Matrizen versinnbildlicht werden.[1]) In der „x"-Darstellung hatten wir Operatoren in der Form von Differentialoperatoren. Man kann jedoch zeigen (siehe § 40), daß auch in dieser Darstellung die Operatoren in Matrixform geschrieben werden können.

§ 40. Matrizen und ihre Handhabung

In den Matrizen beachten wir besonders die sogenannten *Diagonalelemente*. Das sind die Elemente, deren Zeilennummer gleich der Spaltennummer ist, z. B. Elemente der Form L_{nn}. Im Falle eines kontinuierlichen Spektrums werden als Diagonalelemente die Elemente der Form L_{pp} bezeichnet. Besitzt eine Matrix nur Diagonalelemente, so heißt sie *Diagonalmatrix*. Im Falle eines diskreten Spektrums besitzt eine solche Matrix folgende Form:

$$L = \left| \begin{array}{l} L_{11}\ 0\ 0\ \dots\ 0\ \dots \\ 0\ L_{22}\ 0\ \dots\ 0\ \dots \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ 0\ 0\ 0\ \ \dots\ \ L_{nn} \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{array} \right|. \qquad (40,1)$$

Einen wichtigen Sonderfall der Diagonalmatrix stellt die *Einheitsmatrix* δ dar mit den Elementen

$$\delta_{mn} = \int \psi_m^* \psi_n dx = \begin{cases} 0 & m \neq n \\ 1 & m = n \end{cases} \qquad (40,2)$$

---

[1]) Wir können unter E oder p jede beliebige Größe L verstehen, die ein diskretes oder kontinuierliches Wertespektrum besitzt. Allgemeiner gefaßt: Wir können unter E oder p eine ganze Gesamtheit unabhängiger, gleichzeitig meßbarer Größen $L, M, N, \dots$ verstehen.

Eine ausführlichere Behandlung der Theorie der Darstellung und Umformungen von einer Darstellung in die andere findet der Leser in den Werken [21] 2. Teil, [16].

Diese Matrix hat die Form

$$\delta = \begin{vmatrix} 1\,0\,0\,0 \ldots \\ 0\,1\,0\,0 \ldots \\ 0\,0\,1\,0 \ldots \\ 0\, . \; . \; . \; . \ldots \\ . \; . \; . \; . \; . \ldots \end{vmatrix} \qquad (40,\,2')$$

Aus der Definition der Matrixelemente einer Einheitsmatrix (40, 2) folgt, daß *die Einheitsmatrix in jeder Darstellung Einheitsmatrix bleibt*, da die Gleichung (40, 2) für jedes System orthogonaler Funktionen $\psi_n(x)$ gilt. Die Elemente einer Diagonalmatrix L können stets in folgender Form geschrieben werden:

$$L_{mn} = L_n \delta_{mn}. \qquad (40,\,3)$$

Häufig müssen neben einer beliebigen Matrix L mit den Elementen L_{mn} noch die aus ihr abgeleiteten Matrizen untersucht werden. Unter diesen wollen wir vor allem *die konjugiert komplexe Matrix* L^* hervorheben. Die Elemente dieser Matrix sind zu den entsprechenden Elementen der ursprünglichen Matrix konjugiert komplex:

$$(L^*)_{mn} = L^*_{mn}. \qquad (40,\,4)$$

Ferner läßt sich aus einer gegebenen Matrix die *transponierte Matrix* $\tilde{L}$ bilden. Diese Matrix erhält man aus der ursprünglichen Matrix durch Vertauschen von Zeilen und Spalten. Die Elemente dieser Matrix werden also durch die Formel

$$(\tilde{L})_{mn} = L_{nm} \qquad (40,\,5)$$

definiert. Nehmen wir eine konjugiert komplexe transponierte Matrix, d.h. $(\tilde{L}^*)$, so erhalten wir eine Matrix, die *adjungiert* heißt und mit L^+ bezeichnet wird. Ihre Elemente sind definiert durch

$$(L^+)_{mn} = (\tilde{L}^*)_{mn} = L^*_{nm}. \qquad (40,\,6)$$

In dem Falle, wo die adjungierte Matrix der ursprünglichen gleich ist,

$$L^+ = L \quad (\text{d.h. } L_{mn} = L^*_{nm}), \qquad (40,\,7)$$

heißt sie *hermitisch* oder *selbstadjungiert*. Diese Definition entspricht unserer früheren Definition des hermitischen oder selbstadjungierten Operators (18, 7). Für die Matrixelemente eines hermitischen Operators L haben wir nämlich

$$L_{mn} = \int \psi^*_m \cdot L\psi_n \cdot dx = \int \psi_n \cdot L^* \psi^*_m \cdot dx = L^*_{nm}.$$

Wir untersuchen nun die algebraischen Operationen mit Matrizen. Zunächst die Addition von Matrizen! Es sei ein Operator C gegeben, der die Summe der Operatoren A und B ist. Dann verstehen wir unter der Summe

der Matrizen von A und B die Matrix des Operators C. Die Elemente dieser Matrix sind leicht zu finden. Wir haben

$$C_{mn} = \int \psi_m^* \cdot C\psi_n \cdot dx = \int \psi_m^* \cdot A\psi_n \cdot dx + \int \psi_m^* \cdot B\psi_n \cdot dx, \quad (40, 8)$$

folglich ist

$$C_{mn} = A_{mn} + B_{mn}, \quad (40, 9)$$

d.h., *das Matrixelement einer Summe von Operatoren ist gleich der Summe der entsprechenden Elemente sämtlicher der Summe angehörenden Operatoren.* Sehr wichtig für die Anwendung ist die Regel für die Multiplikation von Matrizen. Zur Aufstellung dieser Regel berechnen wir das Matrixelement des Operators C, der das Produkt der beiden Operatoren A und B darstellt. Unter Benutzung der Definition des Matrixelements erhalten wir

$$C_{mn} = \int \psi_m^* \cdot C\psi_n \cdot dx = \int \psi_m^* \cdot A(B\psi_n) \cdot dx. \quad (40, 10)$$

Die Größe $B\psi_n$ stellt selbst eine Funktion dar und kann nach den orthogonalen Funktionen $\psi_k(x)$ in eine Reihe entwickelt werden:

$$B\psi_n = \sum_k b_k \psi_k(x),$$

worin

$$b_k = \int \psi_k^* B\psi_n dx = B_{kn}.$$

Setzen wir diese Entwicklung in (40, 10) ein, so erhalten wir

$$C_{mn} = \int \psi_m^* A \sum_k \cdot B_{kn}\psi_k \cdot dx = \sum_k B_{kn} \int \psi_m^* \cdot A\psi_k \cdot dx = \sum_k B_{kn} A_{mk}.$$

Folglich ist

$$C_{mn} = \sum_k A_{mk} B_{kn}. \quad (40, 11)$$

(40, 11) enthält die Regel für die Matrizenmultiplikation: *Um das Matrixelement C_{mn} einer Matrix zu erhalten, die das Produkt der Operatoren A und B darstellt, müssen die Elemente der m-ten Zeile der Matrix A mit den Elementen der n-ten Spalte der Matrix B multipliziert und dann addiert werden.* Die Regeln für die Addition (40, 9) und Multiplikation (40, 11) von Matrizen ermöglichen es, auf Grund gegebener Matrizen, die die Operatoren A, B, ... darstellen, Matrizen zu finden, die beliebigen Funktionen von A, B, ... entsprechen.

Außerdem gestattet die Multiplikationsregel, die Formel (39, 5), die das Ergebnis der Operation L auf die Wellenfunktion ausdrückt, in anderer Form darzustellen. Wir können diese Formel als Matrizenprodukt betrachten. Dazu stellen wir die Wellenfunktion in der „E"-Darstellung als Matrix mit einer Spalte auf:

$$\psi = \begin{vmatrix} c_1 & 0 & 0 & \dots \\ c_2 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_n & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (40, 12)$$

Ebenso stellen wir die Funktion φ dar:

$$\varphi = \begin{vmatrix} b_1 & 0 & 0 & \dots \\ b_2 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_m & 0 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \tag{40, 13}$$

Jetzt erkennen wir, daß (39, 5) als Matrizenprodukt geschrieben werden kann:

$$\varphi = L\psi, \tag{40, 14}$$

worin φ die Matrix (40, 13), ψ die Matrix (40, 12) und L die Matrix (39, 7) ist. b_m ist ein Element der m-ten Zeile und ersten Spalte der Matrix (40, 13). Dieses muß nach (40, 11) durch Multiplikation der Elemente der m-ten Zeile der Matrix (39, 7) mit den Elementen der ersten Spalte der Matrix ψ (40, 12) zu erhalten sein. Das führt aber zur Gleichung (39, 5). Die adjungierte Wellenfunktion $c_1, c_2, \dots, c_n, \dots$ kann als die zu (40, 12) adjungierte Matrix angesehen werden, und zwar als Matrix mit einer Zeile:

$$\psi^+ = \begin{vmatrix} c_1^* & c_2^* & \dots & c_n^* & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \tag{40, 12'}$$

Der Darstellung von Wellenfunktionen in Form von Matrizen (40, 12) werden wir in der Theorie des magnetischen Momentes des Elektrons begegnen.

Wir vermerken noch folgendes Ergebnis der Multiplikationsregel für Matrizen: Die Matrix C^+, die zum Produkt C zweier Matrizen A und B adjungiert ist, ist gegeben durch

$$C^+ = (AB)^+ = B^+A^+; \tag{40, 15}$$

wegen der Definition der adjungierten Matrix sind die Elemente C^+_{mn} gleich C^*_{nm}. Aus (40, 11) erhalten wir

$$C^+_{mn} = C^*_{nm} = \sum_k A^*_{nk}B^*_{km} = \sum_k \tilde{B}^*_{mk}\tilde{A}^*_{kn} = \sum_k (B^+)_{mk}(A^+)_{kn}.$$

Analog (indem wir die Summen durch Integrale und das Symbol δ_{mn} durch $\delta(p' - p)$ ersetzen) erhalten wir die entsprechenden Formeln für kontinuierliche Matrizen.

Dabei setzen wir an Stelle von (40, 2) die Einheitsmatrix

$$\delta = \delta(p' - p). \tag{40, 2'}$$

Die Elemente der Diagonalmatrix erhalten jetzt folgende Form

$$L_{p'p} = L(p')\,\delta(p' - p). \tag{40, 3'}$$

Die Eigenschaft, selbstadjungiert zu sein, drückt sich durch die Formel

$$L_{p'p} = L^*_{pp'} \tag{40, 7'}$$

aus. Das Matrixelement der Summe zweier Matrizen A und B wird gleich

$$C_{p'p} = A_{p'p} + B_{p'p} \tag{40, 9'}$$

und das Matrixelement des Produkts zweier Matrizen A und B gleich

$$C_{p'p} = \int A_{p'p''} B_{p''p}\, dp''. \tag{40, 11'}$$

Wir geben noch Beispiele kontinuierlicher Matrizen. Dabei betrachten wir zuerst den Operator der x-Koordinate in der „p"-Darstellung. Nach der Definition des Matrixelementes haben wir

$$x_{p'p} = \int \psi_{p'}^* \, x \, \psi_p \, dx = \frac{1}{2\pi h} \int e^{-i\frac{p'x}{h}} \, x \, e^{i\frac{px}{h}} \, dx$$

$$= \frac{h}{i} \frac{\partial}{\partial p} \frac{1}{2\pi h} \int e^{-i\frac{(p'-p)x}{h}} dx = - ih \frac{\partial}{\partial p} \delta(p - p'). \tag{40, 16}$$

Ferner ist nach der Formel, die die Operation eines in Matrixform gegebenen Operators L auf die Wellenfunktion definiert,

$$b(p') = \int x_{p'p}\, c(p)\, dp = - ih \int \frac{\partial}{\partial p} \delta(p' - p)\, c(p)\, dp.$$

Durch partielle Integration finden wir

$$b(p') = [-ih \cdot \delta(p' - p)\, c(p)]_{-\infty}^{+\infty} + ih \int \delta(p' - p) \frac{\partial c(p)}{\partial p} dp$$

oder

$$b(p) = ih \frac{\partial c(p)}{\partial p}, \tag{40, 17}$$

d. h., der Operator von x in der „p"-Darstellung kann entweder als Matrix (40, 16) oder als Differentialoperator $ih \frac{\partial}{\partial p}$ (40, 17) gegeben sein. Das letztere Ergebnis ist uns bereits bekannt (vgl. § 13).

Der Operator von x kann in seiner Eigendarstellung als Diagonalmatrix

$$x_{x'x} = x' \delta(x - x') \tag{40, 18}$$

dargestellt werden und der Operator einer beliebigen Funktion $V(x)$ als Matrix

$$V_{x'x} = V(x') \delta(x - x'). \tag{40, 18'}$$

Ersetzen wir nämlich in der Formel (39, 5') b durch φ und c durch ψ, p durch x, so erhalten wir

$$\varphi(x') = \int V_{x'x} \psi(x)\, dx = \int V(x') \delta(x - x') \psi(x)\, dx$$

oder

$$\varphi(x) = V(x) \psi(x), \tag{40, 19}$$

d h., die Operation $V(x)$ in der „x"-Darstellung läuft auf eine Multiplikation von $\psi(x)$ mit $V(x)$ hinaus. Dieses Ergebnis ist uns bereits bekannt.

Auf ähnliche Weise kann der Operator p in Matrixform wiedergegeben werden:

$$p_{x'x} = + ih \frac{\partial}{\partial x} \delta(x - x'). \tag{40, 20}$$

Wir haben dann

$$\varphi(x') = \int p_{x'\,x}\, \psi(x)\, dx = ih \int \frac{\partial}{\partial x}\, \delta(x - x')\, \psi(x)\, dx\,.$$

Nach partieller Integration erhalten wir

$$\varphi(x) = -\, ih\, \frac{\partial}{\partial x}\, \psi(x)\,, \tag{40, 21}$$

d. h., die Matrixdarstellung (40, 20) des Operators p ist äquivalent der Differentialdarstellung $p = -\,ih\,\frac{\partial}{\partial x}$.

Auf Grund der Formeln (40, 18) und (40, 20) kann jeder Operator, der in der Form $L\left(-\,ih\,\frac{\partial}{\partial x},\, x\right) = L(p,\, x)$ gegeben ist, in Matrixform so dargestellt werden, daß

$$\varphi(x') = \int L_{x'\,x}\, \psi(x)\, dx = L\left(-\,ih\,\frac{\partial}{\partial x'},\, x'\right) \psi(x')\,. \tag{40, 22}$$

Zur Bestimmung der Matrixelemente $L_{x'\,x}$ genügt es, die Operatoren p und x in $L(p,\, x)$ als Matrizen (40, 18) und (40, 20) anzusehen und die Multiplikation und Addition dieser Operatoren nach den Regeln (40, 9') und (40, 11') für kontinuierliche Matrizen durchzuführen. Man kann sich z. B. leicht davon überzeugen, daß der Hamiltonoperator

$$H = \frac{p_x^2}{2\mu} + V(x) = -\,\frac{h^2}{2\mu}\,\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \tag{40, 23}$$

die Matrixelemente

$$H_{x'\,x} = -\,\frac{h^2}{2\mu}\,\frac{\partial^2 \delta(x - x')}{\partial x^2} + V(x')\; \delta(x - x') \tag{40, 24}$$

besitzt.

§ 41. Die Bestimmung des Mittelwertes und des Spektrums einer durch einen Operator in Matrixform dargestellten Größe

Die Formel (19, 1) für den Mittelwert einer durch den Operator $L\left(-\,ih\,\frac{\partial}{\partial x},\, x\right)$ im Zustand $\psi(x,\, t)$ dargestellten Größe läßt sich leicht in die Matrixform überführen. $\psi_n(x)$ möge die Eigenfunktion sein, die zum n-ten Eigenwert der Größe gehört, die als unabhängige Variable gewählt wurde (z. B. der Energie). Wir stellen $\psi(x,\, t)$ und $\psi^*(x,\, t)$ als Reihen dar:

$$\psi(x,\, t) = \sum_n c_n\, \psi_n(x,\, t)\,, \tag{41, 1}$$

$$\psi^*(x,\, t) = \sum_m c_m^*\, \psi_m^*(x,\, t)\,. \tag{41, 1'}$$

Setzen wir diese Gleichungen in die Formel

$$\overline{L} = \int \psi^*(x,\, t) \cdot L\psi(x,\, t)\, dx$$

ein, so erhalten wir

$$\bar{L} = \sum_n \sum_m c_m^* c_n \int \psi_m^* \boldsymbol{L} \psi_n \, dx;$$

d.h.

$$\bar{L} = \sum_n \sum_m c_m^* L_{mn} c_n. \tag{41, 2}$$

Das ist der Ausdruck für den Mittelwert $\bar{L}$ einer Größe L, wenn der sie darstellende Operator $\boldsymbol{L}$ in Matrixform gegeben ist. Betrachten wir die Gesamtheit von c_n als Matrix ψ mit einer Spalte (40, 12) und die Gesamtheit von c_m^* als adjungierte Matrix ψ^+ mit einer Zeile (40, 12′), so können wir nach der Regel für die Matrixmultiplikation die Gleichung (41, 2) folgendermaßen schreiben:

$$\bar{L} = \psi^+ \boldsymbol{L} \psi. \tag{41, 3}$$

Das Spektrum einer Größe (die Gesamtheit aller ihrer möglichen Werte) und die Eigenfunktionen des sie darstellenden Operators $\boldsymbol{L}$ bestimmen sich nach (20, 2) aus der Gleichung $\boldsymbol{L}\psi_L = L\psi_L$. Setzen wir in diese Gleichung ψ aus (41, 1) ein, multiplizieren wir links mit ψ_m^* und integrieren wir über x, so erhalten wir

$$\sum_n c_n \int \psi_m^* \cdot \boldsymbol{L}\psi_n \cdot dx = L \sum c_n \int \psi_m^* \psi_n \, dx$$

oder

$$\sum_n L_{mn} c_n = L c_m. \tag{41, 4}$$

Das ist ein unendliches System homogener linearer algebraischer Gleichungen für die Bestimmung der Amplituden c_n der Eigenfunktionen und der Eigenwerte L_n des Operators.

Wie aus der Algebra bekannt ist, besitzt ein System homogener linearer Gleichungen nur in dem Falle eine von Null verschiedene Lösung, wenn die aus den Koeffizienten der Gleichungen gebildete Determinante Null ist. In unserem Falle besitzt die Determinante eine unendliche Zahl von Zeilen und Spalten[1]):

$$\left\| \begin{matrix} L_{11} - L & L_{12} & L_{13} \ldots & L_{1n} & \ldots \\ L_{21} & L_{22} - L & L_{23} \ldots & L_{2n} & \ldots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ L_{n1} & L_{n2} & L_{n3} \ldots & L_{nn} - L & \ldots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{matrix} \right\| = 0. \tag{41, 5}$$

Diese Gleichung bestimmt die möglichen Werte von L. Sie stellt eine Gleichung unendlich hohen Grades in L dar (transzendente Gleichung) und wird eine unendlich große Zahl von Wurzeln besitzen: $L = L_1, L_2, \ldots, L_\alpha, \ldots$ In der Algebra wird bewiesen, daß die Wurzeln einer solchen Gleichung reell sind. Die Gesamtheit der Werte L_α, bei denen das Gleichungssystem (41, 4) lösbar wird, ist zugleich die Gesamtheit der Eigenwerte des Operators $\boldsymbol{L}$.

[1]) Eine solche Determinante ist als Grenzwert eines Systems von N Unbekannten c_n für $N \to \infty$ anzusehen. Die Gleichung (41, 5) hat einen Sinn, wenn ein solcher Grenzwert existiert. Das Beispiel einer solchen Gleichung findet der Leser in [61].

Setzen wir in (41, 4) eine der Wurzeln der Gleichung (41, 5) ein, z.B. L_α, so finden wir die dieser Wurzel entsprechende Lösung:

$$L = L_\alpha; \quad c_1 = c_1(L_\alpha), \quad c_2 = c_2(L_\alpha), \quad \ldots, \quad c_n = c_n(L_\alpha), \quad \ldots \qquad (41, 6)$$

Die Gesamtheit der auf diese Weise gefundenen Werte $c_1, c_2, \ldots, c_n, \ldots$ ist die Eigenfunktion des Operators L, die dem α-ten Eigenwert $L = L_\alpha$ entspricht.

Die gleiche Funktion in der „x"-Darstellung lautet[1])

$$\psi_\alpha(x) = \sum_n c_n(L_\alpha)\, \psi_n(x). \qquad (41, 6')$$

In ihrer Eigendarstellung wird jede Größe eine Diagonalmatrix.

Ist nämlich $\psi_n(x)$ die Eigenfunktion des Operators L, so besitzt seine Matrix die Elemente

$$L_{mn} = \int \psi_m^* \cdot L\psi_n \cdot dx = \int \psi_m^* \cdot L_n \psi_n \cdot dx = L_n \delta_{mn}, \qquad (41, 7)$$

worin L_n der n-te Eigenwert des Operators L ist. Die Aufgabe, die Eigenwerte des Operators L zu finden, ist daher gleichbedeutend damit, die in einer beliebigen Darstellung gegebene Matrix des Operators L auf Diagonalform (41,7) zu bringen.

Da vertauschbare Operatoren ein simultanes System von Eigenfunktionen besitzen, können ihre Matrizen gleichzeitig auf Diagonalform gebracht werden.

Die entsprechenden Formeln für den Fall kontinuierlicher Matrizen erhält man dadurch, daß man die Summen wie oben durch Integrale ersetzt. Ihre Ableitung ist so einfach, daß wir uns mit der Angabe der Resultate begnügen können. Der Mittelwert der Größe L wird gleich

$$\overline{L} = \iint dp'\, dp\, c^*(p')\, L_{p'p}\, c(p) \qquad (41, 2')$$

(Impulsdarstellung) und

$$\overline{L} = \iint dx'\, dx\, \psi^*(x')\, L_{x'x}\, \psi(x) \qquad (41, 2'')$$

(Koordinatendarstellung). An Stelle der Gleichung (41, 4) haben wir entsprechend

$$\int L_{pp'}\, c(p)\, dp = Lc(p'), \qquad (41, 4')$$

$$\int L_{x'x}\, \psi(x)\, dx = L\psi(x') \qquad (41, 4'')$$

und schließlich an Stelle von (41, 7):

$$p_{p'p} = p'\, \delta(p' - p), \qquad (41, 7')$$

$$x_{x'x} = x'\, \delta(x' - x). \qquad (41, 7'')$$

Die Gleichungen (41, 4') und (41, 4'') werden entweder Differential- oder Integralgleichungen sein.

---

[1]) Die Funktion $\psi_\alpha(x)$ erhält man unmittelbar durch Lösen der Differentialgleichung $L\psi = L\psi$. Die Lösung der Gleichungen (41, 4) und (41, 5) ist meist nicht einfacher als die Lösung der angegebenen Differentialgleichung. Bei angenäherter Lösung von Gleichungen (Kap. XI) können sich jedoch Gleichungen in Matrixform als recht nützlich herausstellen.

§ 42. Die SCHRÖDINGERgleichung und die Zeitabhängigkeit von Operatoren in Matrixform

Die SCHRÖDINGERgleichung (28, 3) kann in die Matrixform übergeführt werden, wenn man die Funktion $\psi(x, t)$ nach den Eigenfunktionen $\psi_n(x)$ eines Operators entwickelt. Setzen wir die Entwicklung

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n(t)\, \psi_n(x)$$

in (28, 3) ein, multiplizieren wir links mit $\psi_m^*(x)$ und integrieren wir über x, so finden wir

$$i\hbar \frac{dc_m}{dt} = \sum_n H_{mn} c_n, \quad m = 1, 2, 3, \ldots, \tag{42, 1}$$

worin

$$H_{mn} = \int \psi_m^*(x)\, \boldsymbol{H} \cdot \psi_n(x)\, dx \tag{42, 2}$$

das Matrixelement des HAMILTONoperators $\boldsymbol{H}$ ist. Diese Gleichung bestimmt aus dem zum Anfangszeitpunkt gegebenen $c_n(0)$ das $c_n(t)$ [d.h. aus $\psi(x, 0)$ das $\psi(x, t)$].

$\boldsymbol{H}$ sei der Operator der Gesamtenergie. Als Funktionen $\psi_n(x)$ wählen wir die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}$. Dann sind $c_n(t)$ die Amplituden der stationären Zustände, und die Matrix H_{mn} wird diagonal:

$$H_{mn} = \int \psi_m^* \cdot \boldsymbol{H} \psi_n dx = E_n \delta_{mn}. \tag{42, 3}$$

Setzen wir H_{mn} in (42, 1) ein, so finden wir die SCHRÖDINGERgleichung für diesen Fall:

$$i\hbar \frac{dc_m}{dt} = E_m c_m. \tag{42, 4}$$

Daraus folgt

$$c_m(t) = c_m(0)\, e^{-i\frac{E_m t}{\hbar}} \tag{42, 5}$$

d.h., *die Amplituden der stationären Zustände hängen periodisch von der Zeit ab.* Das stimmt mit den Schlußfolgerungen des § 30 überein.

Wir wenden jetzt die SCHRÖDINGERgleichung in Matrixform an, um die zeitliche Ableitung des Operators zu berechnen. Differenzieren wir den Mittelwert (41, 2) nach der Zeit, so finden wir

$$\frac{d(\bar{L})}{dt} = \frac{\overline{dL}}{dt} = \sum_m \sum_n c_m^* \frac{\partial L_{mn}}{\partial t} c_n + \sum_m \sum_n \frac{dc_m^*}{dt} L_{mn} c_n + \sum_m \sum_n c_m^* L_{mn} \frac{dc_n}{dt}.$$

Aus (42, 1) haben wir

$$-i\hbar \frac{dc_m^*}{dt} = \sum H_{mk}^* c_k^*, \quad i\hbar \frac{dc_n}{dt} = \sum_k H_{nk} c_k.$$

Setzen wir diese Differentialquotienten in den Ausdruck für $\frac{d(\overline{L})}{dt}$ ein, so erhalten wir

$$\frac{d(\overline{L})}{dt} = \sum_m \sum_n c_m^* \frac{\partial L_{mn}}{\partial t} c_n + \frac{1}{ih} \sum_m \sum_n \sum_k c_m^* L_{mn} H_{nk} c_k$$

$$- \frac{1}{ih} \sum_m \sum_n \sum_k H_{mk}^* c_k^* L_{mn} c_n.$$

Berücksichtigen wir, daß wegen der Selbstadjungiertheit des Operators

$$H_{mk}^* = H_{km}$$

ist sowie daß die Indizes m, n und k die gleichen Werte durchlaufen, so können wir (indem wir im zweiten Glied k durch n und im dritten k durch m ersetzen) die vorangehende Gleichung folgendermaßen schreiben:

$$\frac{d(\overline{L})}{dt} = \sum_m \sum_n c_m^* \frac{\partial L_{mn}}{\partial t} c_n + \frac{1}{ih} \sum_m \sum_n c_m^* \left\{ \sum_k L_{mk} H_{kn} - \sum_k H_{mk} L_{kn} \right\} c_n.$$

Unter Berücksichtigung, daß nach der Multiplikationsregel für Matrizen

$$\sum_k L_{mk} H_{kn} = (LH)_{mn}, \quad \sum_k H_{mk} L_{kn} = (HL)_{mn}$$

ist, erhalten wir

$$\frac{d(\overline{L})}{dt} = \frac{\overline{dL}}{dt} = \sum_m \sum_n c_m^* \left\{ \frac{\partial L_{mn}}{\partial t} + \frac{1}{ih} (LH - HL)_{mn} \right\} c_n, \quad (42, 6)$$

worin

$$\frac{1}{ih} (LH - HL)_{mn} = \frac{1}{ih} \sum_k (L_{mk} H_{kn} - H_{mk} L_{kn}) = [H, L]_{mn} \quad (42, 7)$$

das Matrixelement der POISSONklammer ist. Aus dem Vergleich mit der Formel (41, 2) für den Mittelwert folgt, daß das Matrixelement des „Geschwindigkeits"operators $\frac{dL}{dt}$ gleich ist

$$\left(\frac{dL}{dt} \right)_{mn} = \frac{\partial L_{mn}}{\partial t} + [H, L]_{mn}. \quad (42, 8)$$

Die Formeln (42, 6) und (42, 8) stellen die Formeln (31, 4) und (31, 7) in Matrixform dar.

Wir wollen einen wichtigen Spezialfall untersuchen. Der HAMILTONoperator H sei der Operator der Gesamtenergie. Nehmen wir speziell die Energiedarstellung („E"-Darstellung), dann wird die Matrix von H diagonal:

$$H_{kn} = E_k \delta_{kn}, \quad H_{mk} = E_m \delta_{mk}.$$

Setzen wir außerdem voraus, daß der Operator L nicht explizit von der Zeit abhängt, so erhalten wir aus (42, 7) und (42, 8)

$$\left(\frac{dL}{dt}\right)_{mn} = \frac{1}{ih}(E_n - E_m)L_{mn}$$

oder

$$\left(\frac{dL}{dt}\right)_{mn} = i\,\omega_{mn}L_{mn}, \tag{42, 9}$$

worin

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h} \tag{42, 10}$$

die BOHRsche Frequenz ist. Im einzelnen wird die Matrix des Geschwindigkeitsoperators die Elemente

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{mn} = i\,\omega_{mn}x_{mn} \tag{42, 11}$$

haben, worin x_{mn} die Matrixelemente der Koordinate x sind. Wir erhalten zwischen Geschwindigkeit und Koordinate die gleichen Beziehungen wie für einen mit der Frequenz ω_{mn} schwingenden Oszillator.

Die Formel (42, 9) wird völlig klar, wenn man die sogenannte HEISENBERG*sche Methode der Operatordarstellung* anwendet. Diese Methode besteht darin, daß die Matrix eines Operators L mit Hilfe der zeitlich periodischen Wellenfunktionen stationärer Zustände, die zur Zeit t genommen werden, gebildet wird:

$$\psi_n(x, t) = \psi_n(x)\, e^{-i\frac{E_n t}{h}}$$

Das ist erlaubt, da $\psi_n(x, t)$ ebenso wie $\psi_n(x)$ ein vollständiges orthogonales Funktionensystem bilden. Somit wird im HEISENBERGbild das Matrixelement des Operators L bestimmt nach der Formel

$$L_{mn}(t) = \int \psi_m^*(x, t) \cdot L\psi_n(x, t) \cdot dx = L_{mn}e^{i\omega_{mn}t} \tag{42, 12}$$

Daraus folgt für einen Operator, der nicht explizit von der Zeit abhängt,

$$\left(\frac{dL}{dt}\right)_{mn} = \frac{dL_{mn}}{dt} = i\,\omega_{mn}L_{mn}(t). \tag{42, 9'}$$

Diese Formel unterscheidet sich von (42, 9) nur dadurch, daß die Zeitabhängigkeit von den Wellenfunktionen auf die Operatoren übertragen ist.

Nach (42, 12) hängen Matrixelemente von Operatoren, die nicht explizit zeitabhängig sind, in der HEISENBERGschen Darstellung periodisch (mit den BOHRschen Frequenzen ω_{mn}) von der Zeit ab.

Im Falle kontinuierlicher Matrizen haben wir an Stelle von (42, 1)

$$ih\,\frac{\partial c(p')}{\partial t} = \int H_{p'p}\,c(p)\,dp \tag{42, 1'}$$

oder in Koordinatendarstellung:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x')}{\partial t} = \int H_{x'x}\, \psi(x)\, dx, \tag{42, 1''}$$

und an Stelle von (42, 8):

$$\left(\frac{dL}{dt}\right)_{p'p} = \frac{\partial L_{p'p}}{\partial t} + [H, L]_{p'p}, \tag{42, 8'}$$

$$\left(\frac{dL}{dt}\right)_{x'x} = \frac{\partial L_{x'x}}{\partial t} + [H, L]_{x'x}. \tag{42, 8''}$$

Die übrigen Formeln dieses Paragraphen gelten speziell nur in der Energiedarstellung. Die Untersuchung kontinuierlicher Matrizen gestattet, wie aus dem in den §§ 39–42 Dargelegten hervorgeht, die Matrixdarstellung von Operatoren einheitlich zu behandeln, so daß alle Darstellungen von Operatoren und Wellenfunktionen gleichberechtigt werden. Daher ist die Matrixdarstellung von Operatoren besonders praktisch bei der Untersuchung allgemeiner Fragen der Theorie.

Bei der Lösung konkreter Aufgaben dagegen wird vorwiegend die Koordinatendarstellung gebraucht. Das erklärt sich dadurch, daß in der nichtrelativistischen Theorie die Wechselwirkungsenergie nur von den Koordinaten abhängt, die kinetische Energie aber eine einfache Impulsfunktion $\frac{p^2}{2m}$ ist. Demzufolge erhalten wir in der Koordinatendarstellung die SCHRÖDINGER-gleichung in der Form einer verhältnismäßig einfachen Differentialgleichung zweiter Ordnung. Doch können bei angenäherter Lösung von Aufgaben andere Darstellungen sogar Vorzüge gegenüber der Koordinatendarstellung haben.

§ 43. Unitäre Transformationen

Untersuchen wir die Transformation irgendeines Operators G von einer beliebigen Darstellung in eine andere. In der ersten Darstellung möge der Operator G durch die Matrix G' gekennzeichnet sein, deren Elemente durch die Eigenwerte: $L = L_1, L_2, \ldots, \ldots, L_n, \ldots, L_m, \ldots$ des Operators L numeriert sind („L"-Darstellung). In der zweiten Darstellung möge der gleiche Operator G durch die Matrix G'' gekennzeichnet sein, die nach den Eigenwerten $M = M_1, M_2, \ldots, M_\alpha, \ldots, M_\beta, \ldots$ des Operators M („M"-Darstellung) numeriert sind. Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß L und M diskrete Spektren haben. Ist der Operator G ursprünglich in „x"-Darstellung gegeben $\left[G = G\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, x\right)\right]$ und sind die Eigenfunktionen der Operatoren L und M gleich $\psi_1(x), \psi_2(x), \ldots, \psi_n(x), \ldots, \psi_m(x), \ldots$ und $\varphi_1(x), \varphi_2(x), \ldots, \varphi_\alpha(x), \ldots, \varphi_\beta(x), \ldots$, so sind die Matrixelemente des Operators G in der „L"-Darstellung

$$G_{nm} = \int \psi_n^*(x)\, G\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, x\right) \psi_m(x)\, dx \tag{43, 1}$$

und in der „M“-Darstellung

$$G_{\alpha\beta} = \int \varphi_\alpha^*(x)\, G\left(-i h \frac{\partial}{\partial x}, x\right) \varphi_\beta(x)\, dx. \tag{43, 2}$$

Welche Verknüpfung besteht nun zwischen der Matrix G' mit den Elementen G_{nm} und der Matrix G'' mit den Elementen $G_{\alpha\beta}$. Wir entwickeln die Eigenfunktionen des Operators M nach den Eigenfunktionen des Operators L:

$$\varphi_\beta(x) = \sum_m \psi_m(x) S_{m\beta}, \quad \varphi_\alpha^*(x) = \sum_n \psi_n^*(x) S_{n\alpha}^*, \tag{43, 3}$$

wobei

$$S_{m\beta} = \int \psi_m^*(x) \varphi_\beta(x)\, dx, \quad S_{n\alpha}^* = \int \psi_n(x) \varphi_\alpha^*(x)\, dx. \tag{43, 4}$$

Setzen wir (43, 3) in (43, 2) ein, so erhalten wir auf Grund von (43, 1)

$$G_{\alpha\beta} = \sum_n \sum_m S_{n\alpha}^* G_{nm} S_{m\beta}. \tag{43, 5}$$

Die Gesamtheit der Größen $S_{m\beta}$ kann als Matrix S betrachtet werden, deren Zeilen nach den Eigenwerten der Größe L und deren Spalten nach den Eigenwerten von M numeriert sind. Neben der Matrix S untersuchen wir die adjungierte Matrix S^+. Ihre Elemente sind

$$(S^+)_{\alpha n} = S_{n\alpha}^*, \tag{43, 6}$$

so daß $S^+ = \tilde{S}^*$ und somit die Zeilen der Matrix durch die Eigenwerte von M und die Spalten durch die Eigenwerte von L numeriert sind. Auf Grund von (43, 6) wird die Formel (43, 5), die G_{nm} in $G_{\alpha\beta}$ überführt,

$$G_{\alpha\beta} = \sum_n \sum_m (S^+)_{\alpha n} G_{nm} S_{m\beta} \tag{43, 7}$$

oder, auf Grund der Regel für die Matrizenmultiplikation, in Matrixform:

$$G'' = S^+ G' S. \tag{43, 8}$$

Somit können die Matrix S und die ihr adjungierte Matrix S^+ als die Matrizen betrachtet werden, mit deren Hilfe die Überführung des Operators aus einer Darstellung („L“) in eine andere („M“) vollzogen wird. Die Matrix S weist eine wichtige Eigenschaft auf. Multiplizieren wir die Funktionen $\varphi_\alpha^*(x)$ und φ_β miteinander und integrieren wir das Resultat über x, so erhalten wir infolge der Orthogonalität der Eigenfunktionen

$$\sum_n \sum_m S_{n\alpha}^* S_{m\beta} \delta_{nm} = \delta_{\alpha\beta} \tag{43, 9}$$

oder

$$\sum_n (S^+)_{\alpha n} S_{n\beta} = \delta_{\alpha\beta} \tag{43, 10}$$

oder in Matrixform

$$S^+ S = 1. \tag{43, 11}$$

In gleicher Weise, durch Entwicklung der Funktion $\psi_m(x)$ nach Funktionen $\varphi_\beta(x)$, kann man sich davon überzeugen, daß

$$\sum_\alpha S_{n\alpha} (S^+)_{\alpha m} = \delta_{nm}, \tag{43, 12}$$

d. h.

$$S S^+ = 1. \tag{43, 11'}$$

Eine Matrix, die den Bedingungen (43, 11) und (43, 11′) entspricht, wird unitär genannt. Da das Produkt von S^+ und S oder S und S^+ eine Einheitsmatrix gibt, so ist S^+ die zu S reziproke Matrix, d. h.

$$S^+ = S^{-1}. \tag{43, 13}$$

Wir bemerken, daß *die unitäre Matrix keine* HERMITE*sche Matrix ist*, da wir für eine HERMITEsche Matrix an Stelle von (43, 13) $S^+ = S$ hätten. Wir können auf Grund des Dargelegten sagen, daß die Umformung eines Operators von einer Darstellung in eine andere mit Hilfe einer unitären Matrix S mit den Elementen (43, 4) erfolgt. Die Transformation (43, 8) wird auch als unitär bezeichnet.

Die Formel (43, 1) kann ebenfalls als die unitäre Transformation von der Koordinatendarstellung zur „L"-Darstellung aufgefaßt werden. Dazu genügt es, den Operator $G\left(-ih\frac{\partial}{\partial x}, x\right)$ in Matrixform anzusetzen. Dann erhalten wir an Stelle von (43, 1)

$$G_{nm} = \iint \psi_n^*(x')\, G_{x'x}\psi_m(x)\, dx\, dx'. \tag{43, 1′}$$

Nehmen wir $S^+_{nx'} = \psi_n^*(x')$ und $S_{xm} = \psi_m(x)$ an, so bringen wir die Transformation (43, 1′) in die Form (43, 8). Die Wellenfunktionen $\psi_n^*(x)$, $\psi_m(x)$ sind folglich nichts anderes als die Matrixelemente der unitären Matrizen S^+ und S, die aus der Koordinatendarstellung in die „L"-Darstellung transformieren.

Wir haben bereits (§ 41) festgestellt, daß wir die Eigenwerte eines beliebigen Operators finden können, wenn wir die den Operator darstellende Matrix auf Diagonalform bringen. Mit anderen Worten: Es ist die unitäre Transformation S zu finden, die die Matrix des Operators G auf Diagonalform bringt. Um diese Transformation zu finden, multiplizieren wir die linke Seite der Gleichung (43, 8) mit S. Unter Zuhilfenahme von (43, 11′) erhalten wir

$$SG'' = G'S \tag{43, 14}$$

oder, in entwickelter Form,

$$\sum_\alpha S_{n\alpha}G_{\alpha\beta} = \sum_m G_{nm}S_{m\beta}. \tag{43, 15}$$

Ist die Matrix $G_{\alpha\beta}$ diagonal, dann ist

$$S_{n\alpha}G_{\alpha\alpha} = \sum_m G_{nm}S_{m\alpha}. \tag{43, 16}$$

Da die Eigenwerte $G_{\alpha\alpha}$ uns bekannt sind, können wir den Index α fortlassen, und wir erhalten

$$S_n G = \sum_m G_{nm}S_m, \tag{43, 17}$$

was mit der Gleichung (41, 4) übereinstimmt, wenn man $G = L$ und $S = C$ setzt.

Für die unitäre Transformation gilt die wichtige Eigenschaft: *Die unitäre Transformation läßt die Summe der Diagonalelemente der Matrix unverändert.* Diese Summe wird *die Spur der Matrix* genannt und wie folgt bezeichnet:

$$SpG = \sum_m G_{mm}. \tag{43, 18}$$

Aus (43, 7) haben wir

$$\sum G_{\alpha\alpha} = \sum_\alpha \sum_n \sum_m (S^+)_{\alpha n} G_{nm} S_{m\alpha} = \sum_n \sum_m G_{nm} \sum_\alpha (S^+)_{\alpha n} S_{m\alpha} = \sum_n \sum_m G_{nm}\delta_{nm} = \sum_m G_{mm}, \tag{43, 19}$$

d. h., *die Spur ist eine Invariante der unitären Transformation.* Diese Eigenschaft wird bei der Anwendung oft benutzt.

§ 44. Die unitäre Transformation von einem Zeitpnnkt zum anderen

Die Änderung der Wellenfunktionen im Laufe der Zeit kann ebenfalls mit Hilfe unitärer Transformationen untersucht werden.

Der HAMILTONoperator H sei gleich dem Energieoperator. Wir bezeichnen seine Eigenfunktionen mit $\psi_n(x)$ und seine Eigenwerte mit E_n. Dann ist

$$H\psi_n(x) = E_n\psi_n(x). \tag{44, 1}$$

Wir wenden auf die Funktion $\psi_n(x)$ den Operator

$$S(t) = e^{-\frac{i}{h}Ht} \tag{44, 2}$$

an, dessen Bedeutung später klar werden wird.

Aus (44, 1) folgt, daß $H^s\psi_n(x) = E_n^s\psi_n(x)$ und daher

$$S(t)\psi_n(x) = \sum_{s=0}^{\infty}\frac{1}{s!}\left(-\frac{it}{h}\right)^s H^s\psi_n(x) = \sum_{s=0}^{\infty}\frac{1}{s!}\left(-\frac{it}{h}\right)^s E_n^s\psi_n(x) = e^{-\frac{i}{h}E_nt}\psi_n(x). \tag{44, 3}$$

Es möge jetzt eine beliebige Funktion $\psi(x, 0)$ zu Anfang gegeben sein. Wir entwickeln sie nach den $\psi_n(x)$:

$$\psi(x, 0) = \sum c_n\psi_n(x). \tag{44, 4}$$

Wenden wir auf $\psi(x, 0)$ den Operator (44, 2) an, so finden wir auf Grund von (44, 3)

$$S(t)\psi(x, 0) = \sum c_n e^{-\frac{i}{h}E_nt}\psi_n(x). \tag{44, 5}$$

Die rechte Seite von (44, 5) ist die Wellenfunktion im Zeitpunkt t. Daraus folgt

$$\psi(x, t) = S(t)\psi(x, 0). \tag{44, 6}$$

Der Operator $S(t)$ ist unitär.

Nimmt man nämlich den Operator $S(t)$ in der Energiedarstellung, dann sind seine Matrixelemente, wie unmittelbar aus (44, 3) folgt, einfach gleich

$$S_{mn} = \exp\left[-\frac{i}{h}E_nt\right]\cdot\delta_{mn}$$

und die Matrixelemente der adjungierten Matrix $(S^+)_{mn} = \exp\left[+\frac{i}{h}E_nt\right]\cdot\delta_{mn}$. Daher ist $S^+ = S^{-1}$.[1])

[1]) Auf gleiche Weise läßt sich leicht zeigen, daß ein beliebiger unitärer Operator in der Form

$$S' = e^{i\eta}$$

geschrieben werden kann, worin η der HERMITEsche Phasenoperator ist.

Aus (44, 6) folgt, daß die mit Hilfe des Operators S durchgeführte unitäre Transformation (44. 2) die SCHRÖDINGERgleichung ersetzt.[1]) Wir können das auch anders ausdrücken: Eine Bewegung kann als die Aneinanderreihung unitärer Transformationen betrachtet werden.[2])

Wir entwickeln die Funktionen $\psi(x, 0)$ und $\psi(x, t)$ nach den Eigenfunktionen $\varphi_\alpha(x)$ eines Operators L. Dann erhält (44, 6) die Form

$$c_\beta(t) = \sum_\alpha S_{\beta\alpha}(t) c_\alpha(0), \tag{44, 6'}$$

worin $c_\beta(t)$ und $c_\alpha(0)$ die entsprechenden Entwicklungskoeffizienten von $\psi(x, t)$ und $\psi(x, 0)$ sind. $S_{\beta\alpha}(t)$ ist das Matrixelement des Operators $S(t)$ in der „L"-Darstellung.

Nehmen wir an, die Größe L hätte zur Zeit $t = 0$ einen bestimmten Wert $L = L_\alpha$ gehabt. Das bedeutet, daß $\psi(x, 0) = \varphi_\alpha(x)$, $c_\alpha(0) = 1$, $c_{\alpha'}(0) = 0$ für $\alpha' \neq \alpha$. In diesem besonderen, aber sehr wichtigen Fall erhalten wir statt (44, 6')

$$c_\beta(t) = S_{\beta\alpha}(t). \tag{44, 7}$$

Nach der allgemeinen Theorie (vgl. § 22) ist die Wahrscheinlichkeit, $L = L_\beta$ im Zeitpunkt t zu finden, gleich $|c_\beta(t)|^2$. Andererseits wurde vorausgesetzt, daß die Größe L bei $t = 0$ einen einzigen Wert L_α besitzt. Daher ist bei einer solchen Wahl der Ausgangsbedingungen $|c_\beta(t)|^2$ die Wahrscheinlichkeit, $L = L_\beta$ im Zeitpunkt t zu finden, wenn bei $t = 0$ die Gleichung $L = L_\alpha$ gilt. $P_{\beta\alpha}(t) = |c_\beta(t)|^2$ ist, wie man sagt, die *Wahrscheinlichkeit des Quantenübergangs aus dem Zustand $L = L_\alpha$ in den Zustand $L = L_\beta$.*[3]) Nach (44, 7) ist diese Wahrscheinlichkeit gleich

$$P_{\beta\alpha}(t) = |S_{\beta\alpha}(t)|^2. \tag{44, 8}$$

Da die Matrix S eine unitäre, aber keine HERMITEsche Matrix ist, so ist $|S_{\beta\alpha}|^2$ im allgemeinen nicht gleich $|S_{\alpha\beta}|^2$, so daß die Wahrscheinlichkeit des Übergangs aus dem

---

[1]) Hängt der HAMILTONoperator H von der Zeit ab, so bleibt (44, 6) trotzdem gültig. Aber $S'(t)$ kann in diesem Falle nicht in der Form (44, 2) geschrieben werden. An Stelle von (44, 2) ist $S'(t) = \exp[i\eta(t)]$ und ermittelt sich aus der Beziehung

$$H = i h \frac{\partial S'}{\partial t} S'^{+},$$

siehe [19]). Daraus folgt

$$i h \frac{\partial S'}{\partial t} = H S',$$

d. h., für die Ermittlung von S' ist doch die Lösung der SCHRÖDINGERgleichung erforderlich. In den letzten Jahren wurde erwogen, ob der Phasenoperator $\eta(t)$ vielleicht doch grundlegender sei als der Operator H der HAMILTONfunktion. Dann würde die SCHRÖDINGERgleichung ganz fortfallen. Aber es wurden keine Regeln für die Ermittlung von η in einem gegebenen physikalischen System gefunden.

[2]) Auf ähnliche Weise läßt sich in der klassischen Mechanik die Bewegung als eine Aneinanderreihung von Berührungstransformationen auffassen.

[3]) Vgl. §§ 92 und 93, wo das Problem der Quantenübergänge eingehend behandelt und Näherungsmethoden für die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit angegeben werden.

Zustand α in den Zustand β im allgemeinen nicht gleich der Wahrscheinlichkeit für den umgekehrten Vorgang ist (Übergang aus Zustand β in Zustand α).

Daraus darf noch nicht auf die Irreversibilität in der Quantenmechanik geschlossen werden. Es ist aus der klassischen Mechanik bekannt, daß im Falle geschwindigkeitsunabhängiger Kräfte bei Umkehrung sämtlicher Teilchengeschwindigkeiten die Bewegung in umgekehrter Folge abläuft.

Es läßt sich beweisen, daß unter den gleichen Bedingungen auch in der Quantenmechanik die gleiche Umkehrbarkeit besteht. Und zwar ist die Wahrscheinlichkeit für den Übergang aus einem durch die Teilchenimpulse $p_1^0, p_2^0, \ldots$ gekennzeichneten Zustand (Zustand α) in einen Zustand (Zustand β) mit den Impulsen $p_1, p_2, \ldots$ während der Zeit t gleich der Wahrscheinlichkeit des Übergangs im gleichen Zeitabschnitt aus dem durch umgekehrte Impulse $-p_1, -p_2, \ldots$ gekennzeichneten Zustand (umgekehrter Zustand β) in einen mit den Impulsen $-p_1^0, -p_2^0, \ldots$ (umgekehrter Zustand α).[1]

Aus diesem kurzen Abriß über unitäre Transformationen ist zu ersehen, daß das *ganze mathematische Rüstzeug der Quantenmechanik in der Sprache von Operatoren in Matrixform und unitären Transformationen formuliert werden kann.*

§ 45. Die Dichtematrix

Der Operator L sei in Koordinatendarstellung in Form der Matrix $L_{x'x}$ gegeben. Der Mittelwert $\bar{L}_\alpha$ im Zustand $\psi_\alpha(x)$ ist dann [vgl. (41, 2'')]

$$\bar{L}_\alpha = \iint dx'\, dx\, \psi_\alpha^*(x')\, L_{x'x}\psi_\alpha(x). \tag{45, 1}$$

Bildet man aus den durch die Wellenfunktionen ψ_α gekennzeichneten reinen Gesamtheiten eine solche gemischte Gesamtheit, daß jeder reine Zustand mit der Wahrscheinlichkeit P_α vertreten ist, so wird der Mittelwert $\bar{L}$ in der gemischten Gesamtheit (vgl. 22, 18) gleich

$$\bar{L} = \sum_\alpha P_\alpha \bar{L}_\alpha = \sum_\alpha P_\alpha \iint dx\, dx'\, \psi_\alpha^*(x') L_{x'x}\psi_\alpha(x). \tag{45, 2}$$

(Mit der Bedingung $\Sigma P_\alpha = 1$.) Die Gleichung (45, 2) kann auch in folgende Form gefaßt werden:

$$\bar{L} = \iint dx'\, dx\, \varrho_{xx'}\, L_{x'x} \tag{45, 3}$$

worin $\varrho_{xx'}$ gleich ist

$$\varrho_{xx'} = \sum_\alpha P_\alpha \psi_\alpha^*(x')\, \psi_\alpha(x). \tag{45, 4}$$

Der durch die Matrix mit den Elementen $\varrho_{xx'}$ (45, 4) dargestellte Operator ϱ heißt *Dichteoperator*[2]).

Der Ausdruck (45, 3) ist nichts anderes als die Summe der Diagonalelemente des Operators ϱL.

Daher können wir (45, 3) wie folgt schreiben:

$$\bar{L} = Sp(\varrho L). \tag{45, 5}$$

---

[1]) Vgl. diesbezüglich die Arbeit des Verf. in J. èksp. teor. Fiz. *17* (1947) 924, wo diese Frage eingehend untersucht wird.

[2]) Dieser Operator wurde von NEUMANN eingeführt. Siehe NEUMANN, J. v.: Gött. Nachr. (1927).

In einer anderen Darstellung, durch Entwicklung von $\psi_\alpha(x)$ nach Eigenfunktionen $\varphi_n(x)$ (eines Operators M, der ein diskretes Eigenwertspektrum $M_1, M_2, \ldots, M_n, \ldots$ besitzt), erhalten wir aus (45, 2)

$$\overline{L} = \sum_\alpha \sum_m \sum_n P_\alpha c^*_{\alpha m} L_{mn} c_{\alpha n}, \tag{45, 6}$$

d. h.

$$\varrho_{nm} = \sum_\alpha P_\alpha c^*_{\alpha m} c_{\alpha n}, \tag{45, 7}$$

worin c_{α_n} die Entwicklungskoeffizienten von $\psi_\alpha(x)$ nach den $\varphi_n(x)$ sind. Folglich haben wir in dieser Darstellung

$$\overline{L} = \sum_m \sum_n \varrho_{nm} L_{mn} = Sp(\varrho L). \tag{45, 8}$$

Das Diagonalelement der Matrix ϱ hat die Bedeutung einer Wahrscheinlichkeit (oder Wahrscheinlichkeitsdichte).

Setzen wir nämlich in (45, 4) $x' = x$, so finden wir

$$\varrho_{xx} = \sum_\alpha P_\alpha |\psi_\alpha(x)|^2 = w(x); \tag{45, 9}$$

d. h. die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Koordinate x in einer gemischten Gesamtheit. In ähnlicher Weise erhalten wir aus (45, 7)

$$\varrho_{nn} = \sum_\alpha P_\alpha |c_{\alpha n}|^2 = w_n; \tag{45, 10}$$

d. h. die Wahrscheinlichkeit, den Wert $M = M_n$ in der gemischten Gesamtheit zu finden.

Untersuchen wir jetzt, wie sich der Operator ϱ im Laufe der Zeit ändert. Die Matrix (45, 4) definiert ϱ für irgendeinen Zeitpunkt, den wir als Ausgangspunkt ($t = 0$) annehmen können. Die gemischte Gesamtheit, die durch diese Matrix beschrieben wird, ist eine Zuordnung unabhängiger Systeme, deren jedes sich (mit der Wahrscheinlichkeit P_α) in einem der reinen Zustände $\psi_\alpha(x) = \psi_\alpha(x, 0)$ befindet. Ein System, das sich im Zeitpunkt $t = 0$ im reinen Zustand $\psi_\alpha(x, 0)$ befindet, wird sich im Zeitpunkt $t > 0$ ebenfalls im reinen Zustand $\psi_\alpha(x, t)$ befinden, der aus der SCHRÖDINGERgleichung gefunden werden kann:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_\alpha(x, t)}{\partial t} = \int H_{xx''} \psi_\alpha(x'', t)\, dx'' \tag{45, 11}$$

oder für die konjugiert komplexe Funktion $\psi^*_\alpha(x', t)$ aus der konjugiert komplexen Gleichung

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*_\alpha(x', t)}{\partial t} = \int H^*_{x'x''} \psi^*_\alpha(x'', t)\, dx''. \tag{45, 11'}$$

Hier ist $H_{x'x''}$, das Matrixelement des HAMILTONoperators in der „x"-Darstellung.

Die Wahrscheinlichkeiten P_α dagegen, die die Wahrscheinlichkeiten der Ausgangswerte sind [P_α ist die Wahrscheinlichkeit, daß das System sich bei $t = 0$ im Zustand $\psi_\alpha(x, 0) = \psi_\alpha(x)$ befindet], hängen natürlich nicht von der Zeit ab.[1]) Daher wird im Zeitpunkt $t > 0$ die Matrix ϱ gleich

$$\varrho_{xx'}(t) = \sum P_\alpha \psi^*_\alpha(x', t)\, \psi_\alpha(x, t). \tag{45, 4'}$$

[1]) P_α kann sich aber infolge der Messungen ändern. Siehe später!

Differenzieren wir diese Gleichung nach der Zeit und drücken wir mit Hilfe von (45, 11) und (45, 11′) die Differentialquotienten der Wellenfunktionen durch den HAMILTON-operator aus, so finden wir

$$\frac{\partial \varrho_{xx'}}{\partial t} = \frac{1}{ih} \int H_{x\,x''}\, \varrho_{x''x'}\, dx'' - \frac{1}{ih} \int \varrho_{xx''} H_{x''x'}\, dx'' \tag{45, 12}$$

(wir benutzten dabei den Umstand, daß $H^*_{x'x''} = H_{x''x'}$), oder in Operatorform:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -[H, \varrho], \tag{45, 13}$$

worin $[H, \varrho]$ die POISSONklammer ist.

Diese Operatorengleichung gestattet die Ermittlung des Operators ϱ für jeden beliebigen Zeitpunkt, wenn er bei $t = 0$ bekannt ist.

Der Vorteil der Beschreibung einer Gesamtheit mittels des Operators ϱ liegt gegenüber der Beschreibung durch die ψ-Funktion darin, daß *der Operator ϱ in gleicher Weise sowohl die Untersuchung gemischter wie auch reiner Gesamtheiten ermöglicht.*

Wenden wir uns nun jenen Änderungen des Operators ϱ zu, die durch die Ausführung der Messung eintreten. Es möge eine vollständige Messung (die Messung der Größe oder eines Satzes von Größen M) durchgeführt werden. Die Eigenfunktionen des Operators M seien $\varphi_n(x)$. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, $M = M_n$ zu finden, gleich (45, 10). Nach den Messungen entsteht eine neue gemischte Gesamtheit, in der neue reine Zustände $\varphi_n(x)$ mit den Wahrscheinlichkeiten w_n[1]) vertreten sein werden, d. h., nach der Messung ist

$$\varrho'_{xx'} = \Sigma\, w_n \varphi_n^*(x')\, \varphi_n(x), \tag{45, 14}$$

und *wir erhalten eine neue gemischte Gesamtheit.*

In der Quantenstatistik werden die Zustände nie durch vollständige Messung charakterisiert. Man hat es daher dort stets mit gemischten Gesamtheiten zu tun. Darum erhält der Dichteoperator ϱ gerade in der Quantenstatistik eine besondere Bedeutung.

Bekanntlich wird in der klassischen Statistik eine Gesamtheit unabhängiger Systeme (die gewöhnlich eine GIBBSsche Gesamtheit genannt wird) durch eine Wahrscheinlichkeitsdichte $D(p, x)$ charakterisiert, bei der die Größe $D(p, x)\, dp\, dx$ die Wahrscheinlichkeit dafür bedeutet, ein System mit einem in der Nachbarschaft von p liegenden Impuls und einer um x liegenden Koordinate zu finden.[2]) Nach dem LIOUVILLEschen Satz ist diese Dichte eine Konstante, so daß

$$\frac{dD}{dt} = \frac{\partial D}{\partial t} + [H, D]_{\text{klass.}} = 0, \tag{45, 15}$$

worin $[H, D]_{\text{klass.}} = \dfrac{\partial H}{\partial p}\dfrac{\partial D}{\partial x} - \dfrac{\partial H}{\partial x}\dfrac{\partial D}{\partial p}$ die klassische POISSONklammer ist. Aus (45, 15) folgt, daß

$$\frac{\partial D}{\partial t} = -[H, D]_{\text{klass.}} \tag{45, 15'}$$

Die Analogie zwischen (45, 15′) und (45, 13) ist offensichtlich.

---

[1]) Das gilt nur, wenn keine Untergesamtheit mit z. B. $M = M_n$ ausgewählt wurde. Bei einer solchen Auswahl wird die nach der Messung erhaltene Gesamtheit rein sein [mit $\psi = \varphi_n(x)$].

[2]) Wir gebrauchen Ausdrücke, die einer Systemgesamtheit mit einem Freiheitsgrad x entsprechen. Unter p und x kann die Gesamtheit der Impulse und Koordinaten aller Teilchen verstanden werden, die dem System angehören.

Die klassische GIBBSsche Gesamtheit und die gemischte Quantengesamtheit sind ihrem Wesen nach (Satz unabhängiger Systeme) identisch. Darum wird auch der Operator ϱ wegen seiner Analogie zur Wahrscheinlichkeitsdichte D als Dichteoperator bezeichnet. Enger läßt sich der Zusammenhang zwischen ϱ und D herstellen, wenn man an Stelle von $\varrho_{xx'}$ die Matrix $R(p, x)$ einführt, deren Zeilen durch den Impuls und deren Spalten durch die Koordinate numeriert werden:

$$R(p, x) = \int \varrho_{xx'} \frac{e^{i\frac{p(x-x')}{h}}}{2\pi h} dx'. \tag{45, 16}$$

Dann ist

$$\int R(p, x)\, dp = \int \varrho_{xx'} \delta(x - x')\, dx' = w(x), \tag{45, 17}$$

$$\int R(p, x)\, dx = \int \varrho_{xx'} \frac{e^{i\frac{p(x-x')}{h}}}{2\pi h} dx\, dx' = \varrho_{pp} = w(p), \tag{45, 17'}$$

worin $w(x)$ und $w(p)$ die Wahrscheinlichkeitsdichten für die Koordinate x und den Impuls p sind.[1]) Diese Formeln sind den klassischen analog:

$$\int D(p, x)\, dp = w_{\text{klass.}}(x), \quad \int D(p, x)\, dx = w_{\text{klass.}}(p). \tag{45, 18}$$

Es läßt sich darüber hinaus zeigen, daß die Matrix $R(p, x)$ einer Gleichung genügt, die unter bestimmten Bedingungen (Stetigkeit des Feldes und Stetigkeit der Funktion $R(p, x)$ selbst) in die klassische Gleichung (45, 15′) übergeht.[2]) Daher ist die Größe $R(p, x)$ analog der klassischen Wahrscheinlichkeit (Wahrscheinlichkeitsdichte) $D(p, x)$ und kann als Verallgemeinerung des Wahrscheinlichkeitsbegriffs für den Fall nicht gleichzeitig meßbarer Größen („*Quasiwahrscheinlichkeit*") aufgefaßt werden. Die Größe $\varrho_{xx'}$ dagegen ist den FOURIERkomponenten der Wahrscheinlichkeitsdichte $D(p, x)$, d. h. der Größe

$$\Delta_{xx'} = \int D(p, x)\, e^{-i\frac{p(x-x')}{h}} dp, \tag{45, 19}$$

analog.

---

[1]) Um (45, 17′) zu erhalten, muß berücksichtigt werden, daß

$$\int \psi_\alpha^*(x') \frac{e^{-i\frac{px'}{h}}}{\sqrt{2\pi h}} dx' = c_\alpha^*(p).$$

[2]) Diese Matrix wurde vom Verfasser eingeführt. Siehe BLOCHINZEW, D.: J. Phys. USSR *2* (1940) 71; vgl. auch TERLEZKI, J. P.: J ė.ksp. teor. Fiz. *7* (1937) 1290.

VIII. Die Theorie der Bewegung von Partikeln in einem konservativen Kraftfeld

§ 46. Vorbemerkungen

Wir werden in diesem Kapitel die einfachsten Aufgaben der Atommechanik behandeln, die die Bewegung von Teilchen in einem Feld konservativer Kräfte betreffen. Wenn, allgemein genommen, die Kräfte zeitunabhängig sind, so besteht die Hauptaufgabe der Atommechanik darin, die stationären Zustände des Systems zu bestimmen. In einem solchen Falle läßt sich ja nach (30, 8) ein beliebiger Zustand $\psi(x, t)$ als Überlagerung stationärer Zustände mit den konstanten Amplituden c_n wiedergeben:

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n \psi_n(x, t), \tag{46, 1}$$

$$\psi_n(x, t) = \psi_n(x)\, e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}, \tag{46, 2}$$

worin $\psi_n(x)$ die Wellenfunktionen der stationären Zustände und E_n die entsprechenden Energiewerte sind. Die Wellenfunktionen $\psi_n(x)$ sind Eigenfunktionen des Energieoperators $\boldsymbol{H}$ und lassen sich nach (30, 4) aus der SCHRÖDINGERgleichung für stationäre Zustände

$$\boldsymbol{H}\psi = \boldsymbol{E}\psi \tag{46, 3}$$

bestimmen. Diese stationären Zustände zu finden heißt, das *Spektrum* der Energie $\boldsymbol{E}$ zu finden.

Die besondere Bedeutung dieser Aufgabe für die Atommechanik besteht darin, daß die Quantenmechanik zum Unterschied von der klassischen Mechanik in vielen Fällen zu einer Quantelung der Energie, d.h. zu einem diskreten Spektrum ihrer Werte $E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots$ führt. Diese Spektren werden oft *Quantenniveaus* oder *Energieniveaus* genannt.

Wird ein System (z.B. ein Elektron in einem Atom, ein Molekül u.ä.), das ein solches Energiespektrum besitzt, einer schwachen äußeren Einwirkung unterworfen, so ändern sich seine Quantenniveaus nicht (genauer gesagt, sie ändern sich nur wenig). Infolge einer solchen äußeren Einwirkung kann aber das System von einem Niveau in ein anderes so übergehen, daß sein Zustand eine bedeutende Veränderung erleidet. Die Wahrscheinlichkeit solcher Übergänge werden wir erst viel später berechnen.

Wenn wir die möglichen Energiewerte finden, so können wir sofort sagen, wie die möglichen Energieänderungen des von uns untersuchten Systems sein werden, wenn zwischen ihm und irgendeinem anderen System oder einem äußeren Feld eine schwache Kopplung besteht.[1]) Sind die gefundenen Energiestufen $E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots, E_m, \ldots$, so ist der Energieaustausch nur in Quanten möglich:

$$\varDelta E = E_m - E_n. \tag{46, 4}$$

§ 47. Der harmonische Oszillator

In der klassischen Mechanik hat die HAMILTONfunktion eines eindimensionalen harmonischen Oszillators folgende Form:

$$H = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{\mu\,\omega_0^2}{2}\,x^2. \tag{47, 1}$$

Hierin sind p_x der Impuls des Teilchens, μ seine Masse, x die Verschiebung aus der Gleichgewichtslage und ω_0 die Kreisfrequenz des Oszillators.

Wir bemerken, daß der harmonische Oszillator, soweit es sich um mechanische Schwingungen handelt, eine Idealisierung ist, da der Ausdruck für die potentielle Energie $U = \left(\frac{1}{2}\right)\mu\,\omega_0^2 x^2$ bedeutet, daß die Kraft mit der Entfernung von der Gleichgewichtslage unbegrenzt zunimmt. In allen realen Fällen treten von gewissen Amplitudenwerten an merkliche Abweichungen von der Harmonizität auf, und bei großen Werten für x strebt die Wechselwirkungskraft gegen Null (und U gegen eine konstante Größe). Für kleine Schwingungsamplituden von x ist jedoch die Vorstellung eines harmonischen Oszillators durchaus anwendbar.

Die Theorie des eindimensionalen harmonischen Oszillators besitzt große Bedeutung für die Anwendungen, da durch geeignete Wahl der Koordinaten („Normalkoordinaten") die Bewegung eines beliebigen Teilchensystems, das kleine Schwingungen vollführt, auf die Bewegung einer Gesamtheit unabhängiger Oszillatoren zurückgeführt werden kann.[2])

In der Quantenmechanik werden wir unter einem eindimensionalen Oszillator ein System verstehen, das durch einen HAMILTONoperator H beschrieben wird, der, analog zu (47, 1), gleich

$$H = \frac{P_x^2}{2\mu} + \frac{\mu\,\omega_0^2}{2}\,x^2 \tag{47, 2}$$

---

[1]) Ist die Kopplung zwischen den Systemen stark, haben wir es mit einem einzigen System zu tun. Ist das äußere Feld stark, verändern sich die Niveaus im System merklich. Die Voraussetzung einer schwachen Kopplung ist daher von wesentlicher Bedeutung.

[2]) Siehe § 109. Außerdem findet die quantenmechanische Theorie des harmonischen Oszillators eine wichtige Anwendung in der Quantentheorie des Lichts (s. [30]).

ist, worin p_x der Impulsoperator und x der Koordinatenoperator sind.[1]) Diesem HAMILTONoperator entsprechend besitzt die SCHRÖDINGERgleichung in der „x"-Darstellung für die stationären Zustände des Oszillators folgende Form:

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{\mu\,\omega_0^2}{2}x^2\psi = E\psi. \tag{47, 3}$$

Zur Lösung dieser Gleichung führen wir folgende Größen ein:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \frac{x}{x_0}, \\ x_0 &= \sqrt{\frac{h}{\mu\,\omega_0}}, \\ \lambda &= \frac{2E}{h\,\omega_0}. \end{aligned}\right\} \tag{47, 4}$$

Bezeichnen wir das Differenzieren nach ξ durch Striche und betrachten wir ψ als Funktion von ξ, so bringen wir die Gleichung (47, 3) nach elementaren Umformungen auf die Form

$$\psi'' + (\lambda - \xi^2)\,\psi = 0. \tag{47, 5}$$

Wir müssen die endlichen, stetigen und eindeutigen Lösungen dieser Gleichung im Intervall von $-\infty < \xi < +\infty$ finden. Solche Lösungen besitzt die Gleichung (47, 5) nicht bei allen Werten des Parameters λ, sondern nur bei

$$\lambda = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, 3, \ldots, \tag{47, 6}$$

wobei die entsprechenden Eigenfunktionen ψ_n lauten:

$$\psi_n(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi). \tag{47, 7}$$

$H_n(\xi)$ ist ein HERMITEsches Polynom n-ten Grades[2]), das durch die Formel

$$H_n(\xi) = \frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n n!\sqrt{\pi}}}\, e^{\xi^2}\frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} \tag{47, 8}$$

---

[1]) Es könnte die Frage auftauchen, welchen Sinn es hat, das durch den HAMILTONoperator (47, 2) beschriebene System als einen harmonischen Oszillator zu bezeichnen. Die Antwort darauf ist die, daß das durch den HAMILTONoperator (47, 2) beschriebene System nur eine Frequenz ω_0 emittiert und absorbiert (siehe § 88, A) und bei $h \to 0$ in das klassische System mit der HAMILTONfunktion (47, 1) übergeht (vgl. §§ 34, 35).

[2]) Einzelheiten über die Lösung der Gleichung (47, 5) und besonders über die Forderung (47, 6) sind im IX. Kapitel des Anhangs behandelt.

definiert wird. Der Faktor vor e^{ξ^2} ist dabei so gewählt, daß die Funktion $\psi_n(\xi)$ in ξ auf Eins normiert ist:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^2(\xi)\, d\xi = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_n^2(\xi)\, d\xi = 1. \tag{47, 9}$$

Die Forderung der Stetigkeit und Endlichkeit von ψ genügt somit schon, damit der Parameter λ nur diskrete Werte (47, 6) annimmt. Nun bestimmt nach (47, 4) dieser Parameter die Energie. Vergleichen wir (47, 4) und (47, 6), so finden wir, daß die möglichen Werte von E_n folgende sind:

$$E_n = h\,\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{47, 10}$$

Diese Formel zeigt, daß die Energie E des Oszillators nur diskrete Werte annehmen kann. Die Zahl n, die die Nummer des Quantenniveaus bestimmt, wird *Hauptquantenzahl* genannt.

Wir schreiben nun die endgültige Form der dem n-ten Eigenwert zugehörigen und in der „x"-Darstellung gegebenen Eigenfunktion:

$$\psi_n(x) = \frac{e^{-\frac{\xi^2}{2}}}{\sqrt{x_0}} H_n(\xi). \tag{47, 11}$$

Dabei ist $\xi = \dfrac{x}{x_0}$.

Diese Funktionen sind so normiert, daß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^2(x)\, dx = 1.$$

Wir weisen noch auf die Parität der Wellenfunktionen des Oszillators hin. Wie man mit Hilfe der Formeln (47, 11) und (47, 8) sofort sieht, ist die Parität bei gerader (ungerader) Hauptquantenzahl n gerade (ungerade).

Unter Verwendung von (47, 7) und (47, 8) schreiben wir einige Eigenfunktionen der Form (47, 11) auf:

$$\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}}, \quad n = 0, \tag{47, 12}$$

$$\psi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2x_0\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}} \cdot 2 \cdot \frac{x}{x_0}, \quad n = 1, \tag{47, 12'}$$

$$\psi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{2^2 \cdot 2x_0\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}} \left(4\frac{x^2}{x_0^2} - 2\right), \quad n = 2. \tag{47, 12''}$$

Die erste Funktion wird nirgends Null (ausgenommen bei $x = \pm\infty$). Die zweite wird gleich Null bei $x = 0$. Den Punkt, in dem eine Wellenfunktion

gleich Null wird, werden wir als *Knoten* bezeichnen. Die dritte Funktion wird bei $x = \pm \frac{x_0}{\sqrt{2}}$ Null, besitzt somit zwei Knoten. Wir bemerken, daß die Zahl der Knoten gleich der Ordnungszahl n der Funktion ist. Diese Eigenschaft

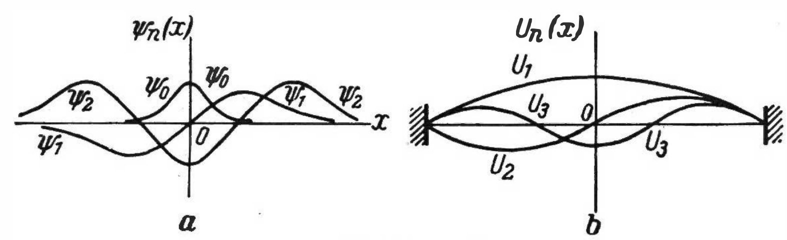


Abb. 20a und b

a) Die Wellenfunktionen eines Oszillators für $n = 0, 1, 2$; b) Die Schwingungen einer an den Enden befestigten Saite, U_1 der Grundton, U_2, U_3 die beiden ersten Obertöne

trifft für jedes beliebige n zu.[1]) *Die Quantenzahl ist somit gleich der Zahl der Knoten der Eigenfunktion.* Diese Wellenfunktionen sind in Abb. 20a dargestellt. Die Form der Funktion $\psi_n(x)$ ist analog der der Funktion $U_n(x)$, die die Schwingung einer an den Enden befestigten Saite darstellt. Zum Vergleich gibt Abb. 20b die Funktion $U_n(x)$ für den Grundton ($n = 0$), den ersten Oberton ($n = 1$) und den zweiten Oberton ($n = 2$) wieder.

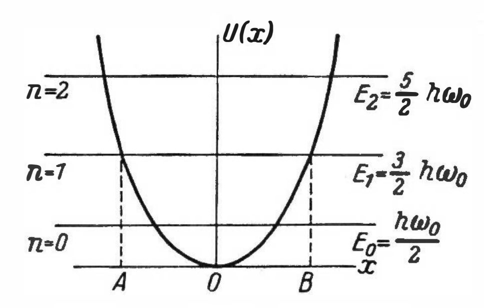


Abb. 21. Diagramm des Niveaus (E) und der potentiellen Energie für einen harmonischen Oszillator

Diese Analogie zwischen den Saitenschwingungen und der Wellenfunktion eines Oszillators ist nicht zufällig, und zwar aus zwei Gründen: Erstens handelt es sich in beiden Fällen um eindimensionale Probleme, und zweitens sind ja die Schwingungen einer Saite Eigenschwingungen.

Gemäß dem allgemeinen Satz über Knoten von Eigenfunktionen (vgl. die Fußnote auf dieser Seite) müssen die Funktionen $\psi_n(x)$ und $u_n(x)$ die gleiche Anzahl Knoten besitzen.

Um eine noch deutlichere Vorstellung von den Quantenzuständen eines Oszillators zu erhalten, bringen wir in Abb. 21 die Potentialfunktion des Oszillators:

$$U(x) = \frac{\mu \omega_0^2}{2} x^2.$$

[1]) Die Nummer der Eigenfunktion ist stets gleich der Knotenzahl. Die allgemeine Beweisführung für diesen Satz s. [15].

Auf der Ordinatenachse ist die potentielle Energie, auf der Abszissenachse die Elongation x aufgetragen. Auf der gleichen Zeichnung sind durch horizontale Linien die Energiestufen E_n (47, 10) für verschiedene n eingetragen. Solche Diagramme, die gleichzeitig das Energiespektrum und die potentielle Energie enthalten, werden sehr oft angewandt. Sie gestatten einen einfachen Vergleich mit dem klassischen Bewegungsbild. Betrachten wir z. B. die Stufe E_1. Nach der klassischen Mechanik könnte sich ein Teilchen mit der Energie E_1 nur innerhalb des Bereichs AB aufhalten. A und B sind die Punkte, in denen die potentielle Energie gleich der Gesamtenergie ist. In diesen Punkten ist die kinetische Energie T gleich Null, da

$$E = T + U, \quad T = E - U. \tag{47, 13}$$

Die Punkte A und B werden *Umkehrpunkte* genannt. Es ist offensichtlich, daß $OA = OB$ die Schwingungsamplitude eines Teilchens mit der Energie E_1 ist.

Berechnen wir die Wahrscheinlichkeit $w(x)\,dx$ dafür, ein Teilchen nach der klassischen Mechanik im Bereich $x, x + dx$ zu finden. Diese Wahrscheinlichkeit ist proportional der Zeit dt, in der das Teilchen den Abschnitt dx durchläuft. Ist die Schwingungsperiode gleich $T = \frac{2\pi}{\omega_0}$, so können wir setzen:

$$w_{\text{klass.}}(x)\,dx = \frac{dt}{T} = \frac{\omega_0}{2\pi}\frac{dx}{v}, \tag{47, 14}$$

worin v die Teilchengeschwindigkeit ist. Wir wollen v als Funktion von x ausdrücken. Wir haben

$$x = a \sin \omega_0 t, \tag{47, 15}$$

worin die Schwingungsamplitude

$$a = \sqrt{\frac{2E}{\mu\,\omega_0^2}}$$

ist.

Aus (47, 15) erhalten wir

$$v = a\,\omega_0 \cos \omega_0 t, \tag{47, 16}$$

d.h., wiederum nach (47, 15),

$$v = a\,\omega_0 \left(1 - \frac{x^2}{a^2}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{47, 17}$$

Folglich ist

$$w_{\text{klass.}}(x)\,dx = \frac{1}{2\pi a}\frac{dx}{\left(1 - \frac{x^2}{a^2}\right)^{\frac{1}{2}}}, \quad -a \leqq x \leqq +a. \tag{47, 18}$$

Diese Wahrscheinlichkeit ist in Abb. 22 dargestellt. Die größte Wahrscheinlichkeit fällt, wie zu erwarten war, in die Umkehrpunkte A und B.

Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Bereich $x, x + dx$ zu finden, ist nach der Quantenmechanik (für $n = 1$)

$$w_{\text{qu}}(x)\,dx = \psi_1^2(x)\,dx,$$

worin für ψ_1 (47, 12′) zu nehmen ist. Folglich ist

$$w_{qu}(x)\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{x^2}{x_0^2}}\, \frac{x^2}{x_0^2}\, \frac{dx}{x_0}\,. \qquad (47, 19)$$

Der Verlauf dieser Wahrscheinlichkeit ist ebenfalls in Abb. 22 dargestellt. Wie man sieht, weist die Quantenwahrscheinlichkeit ebenfalls Maxima in der Nähe der klassischen Umkehrpunkte auf [genauer: für $E_1 = \left(\frac{3}{2}\right) h\,\omega_0$, $OA = OB = \left(\frac{3h}{\mu\,\omega_0}\right)^{\frac{1}{2}}$ und $OA' = OB' = \left(\frac{h}{\mu\,\omega_0}\right)^{\frac{1}{2}}$]. Im Gegensatz zum klassischen Fall ist die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen zu finden, auch jenseits der klassischen Umkehrpunkte von Null verschieden. Dieser Umstand stellt für die Quantenmechanik keineswegs einen Widerspruch dar, da die Gleichung (47, 13) für die Quantenmechanik nicht gilt: Die kinetische Energie T und die potentielle Energie U sind *keine gleichzeitig meßbaren Größen.*

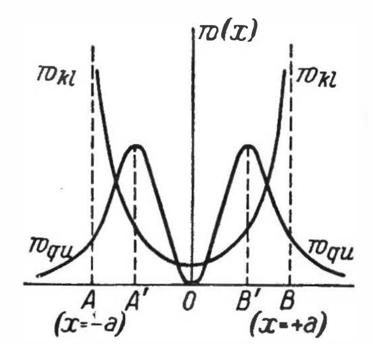


Abb. 22. Vergleich der quantentheoretischen Wahrscheinlichkeit (w_{qu}) für den Ort eines Teilchens (für $n = 1$) mit der klassischen Wahrscheinlichkeit (w_{kl}). *A, B:* die Wendepunkte, *A′, B′:* die Punkte des Maximums von (w_{qu})

Besonders kraß wird der Unterschied zwischen dem quantenmechanischen und dem klassischen Fall, wenn man den Zustand mit der kleinsten Energie untersucht. Nach der klassischen Theorie ist die kleinste Energie des Oszillators $E = 0$ und entspricht einem im Gleichgewichtszustand ruhenden Teilchen. Die Wahrscheinlichkeit $w_{\text{klass.}}(x)$ nimmt in diesem Fall die in Abb. 23 dargestellte Form an. Sie ist mit Ausnahme des Punktes $x = 0$ überall Null. In der Quantentheorie ist die kleinste Energie des Oszillators gleich

$$E_0 = \frac{h\,\omega_0}{2}$$

und heißt *Nullpunktsenergie.* Die Wahrscheinlichkeit $w_{qu}(x)$ ist in diesem Fall gleich

$$w_{qu} = \psi_0^2(x) = \frac{1}{x_0\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{x^2}{x_0^2}}\,.$$

Sie ist ebenfalls in Abb. 23 eingezeichnet.

Wir wollen die Eigenschaften der Nullpunktsenergie genauer betrachten. Offensichtlich kann sie dem Oszillator nicht entnommen werden, da sie ihrem Wesen nach das Minimum der Energie ist, die der Oszillator besitzen kann.

Sie könnte nur entnommen werden, wenn man den Oszillator selbst durch Verringerung der Frequenz ω_0, d.h. durch Änderung des Elastizitätskoeffizienten verändert. Das Bestehen einer Nullpunktsenergie ist typisch für Quantensysteme und eine unmittelbare Folge der Unbestimmtheitsrelation

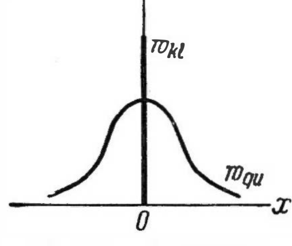


Abb. 23. Die klassische und die quantentheoretische Wahrscheinlichkeit für den Zustand eines Oszillators mit der kleinsten Energie E_0

$$\overline{\Delta p^2} \cdot \overline{\Delta x^2} \geqslant \frac{h^2}{4}. \qquad (47, 20)$$

Die Mittelwerte $\bar{p}$ und $\bar{x}$ sind nämlich im Zustand mit einem bestimmten Energiewert gleich Null:

$$\bar{x} = \int \psi_n x \, \psi_n dx = \int \psi_n^2 x \, dx = 0, \qquad (47, 21)$$

(der Integrand ist eine ungerade Funktion!),

$$\bar{p} = \int \psi_n \cdot p_x \psi_n \, dx = -i h \int \psi_n \frac{\partial \psi_n}{\partial x} dx$$
$$= \left[-\frac{ih}{2} \psi_n^2(x) \right]_{-\infty}^{+\infty} = 0. \qquad (47, 22)$$

Daher kann für den Oszillator die Unbestimmtheitsrelation wie folgt geschrieben werden:

$$\overline{p^2} \cdot \overline{x^2} \geqslant \frac{h^2}{4}. \qquad (47, 20')$$

Andererseits ist die mittlere Energie des Oszillators gleich

$$\bar{E} = \frac{\overline{p^2}}{2\mu} + \frac{\mu \omega_0^2}{2} \overline{x^2}. \qquad (47, 23)$$

Aus der Gegenüberstellung von (47, 20′) und (47, 23) geht unmittelbar hervor, *daß wir durch Verringerung der potentiellen Energie die kinetische steigern, und umgekehrt.* Insbesondere ist der Zustand mit der geringsten potentiellen Energie $\overline{U} = 0$ ein Zustand mit einer unendlich großen kinetischen Energie $\overline{T} = \infty$. Vereinigen wir (47, 20′) mit (47, 23), so erhalten wir

$$\bar{E} \geq \frac{\overline{p^2}}{2\mu} + \frac{\mu \omega_0^2 h^2}{8 \overline{p^2}}. \qquad (47, 24)$$

Daraus ist der Minimalwert für $\bar{E}$ leicht zu finden. Und zwar erhalten wir aus

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial (\overline{p^2})} = 0$$

$$\min \bar{E} \geqslant \frac{h \omega_0}{2}, \qquad (47, 25)$$

d.h., *die Nullpunktsenergie ist die kleinste Energie, die mit der Unbestimmtheitsrelation vereinbar ist.*

Als Beispiel für Teilchen, die kleine Schwingungen vollführen, können die Atome in Molekülen oder in festen Körpern dienen. Experimentell läßt sich die Existenz von Nullpunktsenergie und Nullpunktsschwingungen in Atomen durch Beobachtung der Lichtstreuung in Kristallen nachweisen. Die Lichtstreuung wird durch Atomschwingungen verursacht. Mit sinkender Temperatur müßte nach der klassischen Theorie die Schwingungsamplitude unbegrenzt kleiner werden und zugleich damit auch die Lichtstreuung verschwinden. Die Versuchserfahrung zeigt aber[1]), daß die Intensität der Lichtstreuung bei sinkender Temperatur einem bestimmten Grenzwert zustrebt. Das bedeutet, daß die Atomschwingungen auch beim absoluten Nullpunkt nicht aufhören. Diese Tatsache bestätigt die Existenz von Nullpunktsschwingungen.

§ 48. Der Oszillator in der Energiedarstellung

Wir wenden uns nun der Darstellung zu, in der die unabhängige Variable die Oszillatorenergie E ist. In dieser Darstellung wird der Operator H der Gesamtenergie eine Diagonalmatrix mit den Elementen

$$H_{mn} = E_n \delta_{mn} \tag{48, 1}$$

oder auf Grund von (47, 10):

$$H = \left\| \begin{matrix} \frac{h\omega_0}{2} & 0 & 0 & 0\ldots \\ 0 & \frac{3}{2}h\omega_0 & 0 & 0\ldots \\ 0 & 0 & \frac{5}{2}h\omega_0 & 0\ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{matrix} \right\| \tag{48, 2}$$

Jeder Zustand $\psi(x, t)$ eines Oszillators kann als Überlagerung stationärer Zustände dargestellt werden (vgl. § 30):

$$\psi(x, t) = \sum c_n(0)\,\psi_n(x)\,e^{-i\frac{E_n t}{h}} = \sum_n c_n(t)\,\psi_n(x), \tag{48, 3}$$

worin $\psi_n(x)$ durch die Formel (47, 11) und E_n durch die Formel (47, 10) gegeben sind. Die Gesamtheit aller c_n wird die Wellenfunktion in der „E“ Darstellung sein. Die Wahrscheinlichkeit, den Energiewert E_n im Zustand $\psi(x, t)$ zu finden, ist gleich

$$w(E_n) = |c_n(t)|^2 = |c_n(0)|^2. \tag{48, 4}$$

---

[1]) Siehe James, R. W., G. W. Brindley und R. G. Wood: Proc. roy. Soc. *125* (1929) 401

Diese Wahrscheinlichkeit hängt nicht von der Zeit ab. Die Energie ist also ein Bewegungsintegral.

Wir wollen den Koordinatenoperator x in der „E"-Darstellung finden. Nach der allgemeinen Theorie muß er durch die Matrix mit den Elementen

$$x_{mn} = \int \psi_m x \psi_n \, dx \tag{48, 5}$$

dargestellt sein. Setzen wir hier ψ_m und ψ_n aus (47, 7) ein, so erhalten wir

$$x_{mn} = x_0 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_m(\xi)\, \xi\, H_n(\xi)\, d\xi, \quad x_0 = \sqrt{\frac{h}{\mu\,\omega_0}}. \tag{48, 6}$$

Dieses Integral läßt sich berechnen:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_m \xi H_n \, d\xi = \begin{cases} \sqrt{\frac{n}{2}} & (\text{für } m = n-1), \\ \sqrt{\frac{n+1}{2}} & (\text{für } m = n+1), \\ 0 \text{ (in den anderen Fällen)}. \end{cases} \tag{48, 7}$$

Mit diesem Resultat können wir (48, 6) mit Hilfe des Symbols δ_{mn} wie folgt schreiben:

$$x_{mn} = x_0 \left(\sqrt{\frac{n}{2}}\, \delta_{n-1,\,m} + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\, \delta_{n+1,\,m} \right). \tag{48, 8}$$

Wir stellen die Matrix x auf. Aus (48, 8) ist zu ersehen, daß nur die der Hauptdiagonale benachbarten Elemente von Null verschieden sind, und zwar ist

$$x = x_0 \left| \begin{matrix} 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & 0 \ldots\ldots \\ \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & \sqrt{\frac{2}{2}} & 0 \ldots\ldots \\ 0 & \sqrt{\frac{2}{2}} & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} \ldots\ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{matrix} \right| \tag{48, 9}$$

Im HEISENBERGbild werden die Matrixelemente des Operators x [siehe (42, 12)] gleich

$$x_{mn}(t) = x_{mn} \cdot e^{i\omega_{mn}t}, \tag{48, 10}$$

worin

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h} = \omega_0 (m - n). \tag{48, 11}$$

Da $x_{mn} \neq 0$ nur für $m = n \pm 1$ wird, hängen sämtliche Matrixelemente periodisch von der Zeit ab, und zwar mit der Frequenz ω_0 des Oszillators.

Wir berechnen nun den Mittelwert $\bar{x}$ der Oszillatorkoordinate für einen beliebigen Zustand. Nach der allgemeinen Formel (41, 2) haben wir

$$\overline{x(t)} = \sum_m \sum_n c_m^*(t)\, x_{mn} c_n(t) = \sum_m \sum_n c_m^*(0)\, x_{mn}(t) \cdot c_n(0). \qquad (48,\ 12)$$

Auf Grund des über die Matrixelemente $x_{mn}(t)$ Gesagten wird der Mittelwert $\bar{x}$ eine periodische Funktion der Zeit mit der Frequenz ω_0 sein. Also hängt $\bar{x}$ von der Zeit ebenso ab wie die Koordinate des klassischen Oszillators[1])

$$\overline{x(t)} = a \cos(\omega_0 + \varphi), \qquad (48,\ 13)$$

worin a die Amplitude und φ die Phase ist.

Die Matrix des Impulsoperators in „E"-Darstellung kann entweder durch Berechnung der Integrale

$$p_{mn} = \int \psi_m^* p_x \psi_n\, dx = -i\hbar \int \psi_m^* \frac{d\psi_n}{dx}\, dx \qquad (48,\ 14)$$

oder einfacher auf Grund der Bewegungsgleichungen gefunden werden. Nach diesen Gleichungen ist

$$p = \mu \frac{dx}{dt}, \qquad (48,\ 15)$$

d.h.,

$$p_{mn} = \mu \left(\frac{dx}{dt}\right)_{mn}. \qquad (48,\ 16)$$

Unter Verwendung der Formel (42, 11) finden wir

$$p_{mn} = i\,\omega_{mn} \mu x_{mn} \qquad (48,\ 17)$$

oder

$$p_{mn} = i\mu\,\omega_0 (m - n)\, x_{mn}. \qquad (48,\ 18)$$

Selbstverständlich führt die Berechnung der Integrale (48,14) zu den gleichen Ergebnissen.

---

1) Zum gleichen Ergebnis können wir unmittelbar nach dem EHRENFESTschen Satz gelangen. Die Gleichung (34, 1) erhält für den Oszillator die Form

$$\mu \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = -\mu\,\omega_0^2 \bar{x},$$

woraus wir durch Integration erhalten:

$$\bar{x} = a \cos(\omega_0 t + \varphi).$$

§ 49. Die Bewegung in einem Zentralfeld

Ein Zentralfeld ist dadurch gekennzeichnet, daß die potentielle Energie eines Teilchens nur eine Funktion des Abstandes r von einem gewissen Zentrum (Kraftzentrum) ist. Die Bewegungsgesetze im Zentralfeld bilden das Fundament der Atommechanik: Die Lösung der allgemeinen Aufgabe der Elektronenbewegung im Atom stützt sich weitgehend auf die Ergebnisse für die Bewegung eines Teilchens in einem Zentralfeld.

Bezeichnen wir mit $U(r)$ die potentielle Energie des Teilchens, so können wir den Operator $\boldsymbol{H}$ der Gesamtenergie (33, 12) wie folgt schreiben:

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{T}_r + \frac{\boldsymbol{m}^2}{2\mu r^2} + U(r), \tag{49, 1}$$

worin $\boldsymbol{m}^2$ der Operator des Quadrats des Drehimpulses und $\boldsymbol{T}_r$ der Operator der kinetischen Energie für die Radialbewegung ist.

Aus der allgemeinen Theorie (§ 33) folgt, daß als Bewegungsintegrale in einem Zentralfeld auftreten werden: die Gesamtenergie E und der Drehimpuls (d.h. $\boldsymbol{m}^2$, $\boldsymbol{m}_x$, $\boldsymbol{m}_y$, $\boldsymbol{m}_z$). Wir stellen uns zur Aufgabe, die stationären Zustände eines Teilchens zu finden, das sich im Feld $U(r)$ bewegt.

Die SCHRÖDINGERgleichung für stationäre Zustände von ψ lautet in unserem Falle

$$\boldsymbol{T}_r\psi + \frac{\boldsymbol{m}^2}{2\mu r^2}\psi + U(r)\psi = E\psi. \tag{49, 2}$$

Es liegt nahe, ψ als Funktion der Polarkoordinaten r, ϑ, φ zu suchen. Wir müssen für ψ aus der Gleichung (49, 2) eindeutige, stetige und endliche Lösungen für den ganzen Variabilitätsbereich der r, ϑ, φ, d.h. für den Bereich $0 \leqq r \leqq \infty$, $0 \leqq \vartheta \leqq \pi$, $0 \leqq \varphi \leqq 2\pi$ finden. Da die Operatoren $\boldsymbol{H}$ und $\boldsymbol{m}^2$ vertauschbar sind, so müssen sie simultane Eigenfunktionen besitzen, und wir können für ψ die zweite Gleichung ansetzen:

$$\boldsymbol{m}^2\psi = \mathrm{W}^2\psi. \tag{49, 3}$$

Die Eigenwerte von $\boldsymbol{m}^2$ sind nach § 25 gleich $\hbar^2 l(l+1)$, so daß wir in (49, 2) statt $\boldsymbol{m}^2\psi$ die Größe $\hbar^2 l(l+1)\,\psi$ einsetzen können.

Dann erhalten wir die Gleichung

$$\boldsymbol{T}_r\psi + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\psi + U(r)\psi = E\psi. \tag{49, 2'}$$

Diese Gleichung enthält nur noch eine Variable r. Setzen wir jetzt

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \tag{49, 4}$$

worin $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ eine Eigenfunktion des Operators $\boldsymbol{m}^2$ ist, so erfüllen wir zugleich sowohl die Gleichung (49, 3) als auch (49, 2'), wenn die Funktion $R(r)$ der Gleichung

$$\boldsymbol{T}_r R + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} R + U(r) R = ER \tag{49, 5}$$

genügt. Diese Gleichung erhalten wir nach Division von (49, 2') durch Y_{lm}. Wir werden sie als die SCHRÖDINGERgleichung für die Radialfunktion $R(r)$ bezeichnen.

Wir erinnern daran, daß (vgl. § 25) die Funktionen Y_{lm} zugleich auch Eigenfunktionen einer der Komponenten des Drehimpulses sind, und zwar bei unserer Wahl des Koordinatensystems die der Koordinate $\boldsymbol{m}_z$. Daher sind in einem Zentralfeld die Gesamtenergie, das Quadrat des Drehimpulses und die Komponente des Drehimpulses in einer beliebigen z-Richtung gleichzeitig meßbare Größen.

Die möglichen Energiewerte E lassen sich aus der Gleichung (49, 5) ermitteln und hängen von der Form von $U(r)$ ab. Außerdem können sie (über die Zahl l) von der Größe des Drehimpulses $\boldsymbol{m}^2$ abhängen, aber nicht von der z-Komponente $\boldsymbol{m}_z$ des Drehimpulses (und folglich auch nicht von der Zahl m), denn $\boldsymbol{m}_z$ kommt in der Gleichung (49, 5) nicht vor. Das erklärt sich dadurch, daß wir es mit einem zentralsymmetrischen Feld zu tun haben, in dem alle Raumrichtungen physikalisch gleichwertig sind. Die Energie kann daher nicht von der räumlichen Orientierung des Drehimpulses abhängen. Für die weiteren Schlußfolgerungen müssen wir die Form von $U(r)$ genauer kennen.

In allen realen physikalischen Systemen ist die Wechselwirkung in unendlich großen Entfernungen unendlich klein. Das bedeutet, daß die potentielle Energie (bei $r \to \infty$) asymptotisch einen konstanten Wert annimmt:

$$U(r)_{r\to\infty} = \text{const} = C, \tag{49, 6}$$

worin C eine beliebige Konstante ist, die das Niveau der potentiellen Energie im Unendlichen bestimmt.

Wir werden sehen, daß der Charakter der Lösung von (49, 5) wesentlich davon abhängt, ob die Gesamtenergie E größer oder kleiner als der Unendlichkeitswert (C) der potentiellen Energie ist. Da C eine willkürlich gewählte Konstante ist, werden wir sie, wenn nichts anderes festgesetzt wird, gleich Null setzen. Wir haben dann zwei Fälle zu unterscheiden: $E > 0$ und $E < 0$.

Jetzt wollen wir noch die Form von $U(r)$ in der Nähe des Kraftzentrums (bei $r \to 0$) bestimmen. Wir nehmen an, daß $U(r)$ im Nullpunkt mit einer Potenz abfällt, die kleiner als 2 ist:

$$U(r)_{r\to 0} = \frac{A}{r^\alpha}, \quad \alpha < 2. \tag{49, 7}$$

Die gemachten Voraussetzungen über die Form von $U(r)$ erfassen einen recht ausgedehnten Kreis von Aufgaben der Atommechanik. Bei der Frage der Bewegung eines Valenzelektrons im Atom handelt es sich z. B. um die Bewegung im Feld des Atomkerns, der von einer Hülle aus näher zum Kern gelegener Elektronen umgeben ist.

Bei kleinen Abständen ist die Wirkung dieser Elektronen unwesentlich. Das COULOMBfeld des Kerns wird den Hauptanteil zum Feld bilden. Die potentielle Energie eines Elektrons im COULOMBfeld hat die Form $\frac{A}{r}$ und

gehört daher zum Typ (49, 7). Im Falle der Wechselwirkung zweier Atome spielt bei kleinen Abständen die COULOMBsche Abstoßung der beiden Kerne die ausschlaggebende Rolle, d.h., die potentielle Energie hat wieder die Form $\frac{A}{r}$. In beiden Fällen besitzt U bei $r = 0$ einen Pol erster Ordnung.

Um die Auflösung von (49, 5) zu untersuchen, stellen wir diese Lösung in folgender Form dar:

$$R(r) = \frac{u(r)}{r}. \tag{49, 8}$$

Setzen wir diesen Ausdruck für R in (49, 5) ein und berücksichtigen, daß nach (26, 7)

$$T_r R = -\frac{h^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right) = -\frac{h^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{d^2u}{dr^2} \tag{49, 9}$$

ist, so erhalten wir für u folgende Gleichung:

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{h^2 l(l+1)}{2\mu r^2}u + Uu = Eu. \tag{49, 10}$$

Wir wollen vorerst die asymptotischen Lösungen dieser Gleichung für $r \to \infty$ untersuchen. Wenn wir für große Werte von r das Glied mit $\frac{1}{r^2}$ und $U(r)$ vernachlässigen [C ist in (49, 6) gleich Null angenommen], so erhalten wir die einfache Gleichung

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2} = Eu. \tag{49, 11}$$

Setzen wir

$$k^2 = \frac{2\mu E}{h^2} \quad \text{für} \quad E > 0 \quad \text{und} \quad \lambda^2 = -\frac{2\mu E}{h^2} \quad \text{für} \quad E < 0, \tag{49, 12}$$

so erhalten wir die allgemeine Lösung von (49, 11) in der Form

$$u = C_1 e^{ikr} + C_2 e^{-ikr}, \quad E > 0, \tag{49, 13}$$

$$u = C_1 e^{-\lambda r} + C_2 e^{\lambda r}, \quad E < 0, \tag{49, 14}$$

worin C_1 und C_2 beliebige Konstanten sind. Nach (49, 8) erhält die asymptotische Lösung von (49, 5) die Gestalt

$$R = C_1\frac{e^{ikr}}{r} + C_2\frac{e^{-ikr}}{r}, \quad E > 0, \tag{49, 15}$$

$$R = C_1\frac{e^{-\lambda r}}{r} + C_2\frac{e^{\lambda r}}{r}, \quad E < 0. \tag{49, 16}$$

Im Falle $E > 0$ ist die Lösung für R endlich und bei beliebigem Wert der Konstanten stetig. Wie man sieht, stellt sie eine Überlagerung einlaufender

und auslaufender Kugelwellen dar. Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen zu finden, verschwindet in diesem Falle selbst bei großem r nicht. Die Wahrscheinlichkeit, zwischen r und $r + dr$ ein Teilchen zu finden, ist proportional $|R|^2$ und dem Volumen der Kugelschale $4\pi r^2\, dr$:[1])

$$w(r)\, dr \approx |R|^2\, 4\pi r^2 dr = 4\pi |C_1 e^{ikr} + C_2 e^{-ikr}|^2 dr.$$

Solche Zustände entsprechen den nicht geschlossenen Bahnen in der klassischen Mechanik, wenn ein Teilchen sich aus dem Unendlichen zu einem Kraftzentrum hin und dann wieder in das Unendliche fortbewegt. Da der von uns untersuchte Zustand stationär ist, muß der Strom der einlaufenden Teilchen gleich dem Strom der auslaufenden sein. Das bedeutet, daß die Amplituden der ein- und auslaufenden Wellen C_1 und C_2 dem Betrag nach gleich sein müssen. Setzt man

$$C_1 = \frac{1}{2i} A e^{i\alpha} \quad \text{und} \quad C_2 = -\frac{1}{2i} A e^{-i\alpha},$$

worin A und α reelle Größen sind, dann läßt sich die asymptotische Lösung von (49, 15) in folgender Form darstellen:

$$R = A\, \frac{\sin(kr + \alpha)}{r}; \qquad (49,\ 15')$$

d.h., sie bildet eine stehende Kugelwelle.

Anders steht es bei $E < 0$. In diesem Falle muß $C_2 = 0$ gesetzt werden, sonst wird R bei $r \to \infty$ gleich ∞. Die brauchbare Lösung ist daher in diesem Falle

$$R = C_1 \frac{e^{-\lambda r}}{r}. \qquad (49,\ 16')$$

Für diese Zustände gilt

$$w(r)\, dr \approx 4\pi |C_1|^2\, e^{-2\lambda r},$$

und bei großen r wird $w(r) \to 0$, d.h., das Teilchen hält sich nur in der Nähe des Kraftzentrums auf. *Solche Zustände entsprechen den geschlossenen Bahnen der klassischen Mechanik,* in denen sich das Teilchen um das Kraftzentrum bewegt.

---

[1]) Eine eingehendere Untersuchung (siehe z. B. [19]) zeigt, daß die von uns durchgeführte Vernachlässigung der potentiellen Energie $U(r)$ in der Gleichung (49, 10) nur dann berechtigt ist, wenn $U(r)$ bei $r \to \infty$ rascher gegen Null strebt als $\frac{1}{r}$. Im Falle eines COULOMBfeldes $U(r)_{r\to\infty} = \frac{B}{r}$ verändern sich auch die asymptotischen Lösungen (49, 15) und (49, 16) ein wenig, aber nicht so wesentlich, daß dies auf die Richtigkeit unserer weiteren Schlußfolgerungen von Einfluß wäre.

Wir untersuchen nun, wie sich die Lösungen in der Nähe des Zentrums ($r \to 0$) verhalten. Wir setzen $u(r)$ in Form einer Potenzreihe an:

$$u(r) = r^{\gamma}(1 + a_1 r + a_2 r^2 + \cdots). \tag{49, 17}$$

Setzen wir diesen Ausdruck für u in die Gleichung (49, 10) ein, dann wird $r^{\gamma-2}$ oder $r^{\gamma-\alpha}$ die niedrigste Potenz von r sein. Wir sehen, daß $r^{\gamma-2}$ für $\alpha < 2$ die niedrigste Potenz sein wird. Das Glied mit $r^{\gamma-2}$ wird am größten bei $r \to 0$. Daher finden wir unter Vernachlässigung der Glieder höheren Grades als Ergebnis der Substitution von (49, 17) in (49, 10)

$$[\gamma(\gamma - 1) - l(l + 1)]\, r^{\gamma-2} + \text{Glieder höh. Ordnung} = 0. \tag{49, 18}$$

Damit diese Gleichung für alle (kleinen) Werte von r richtig besteht, muß

$$\gamma(\gamma - 1) = l(l + 1) \tag{49, 19}$$

sein. Daraus folgt

$$\gamma = l + 1 \quad \text{oder} \quad \gamma = -l. \tag{49, 20}$$

Folglich nimmt bei $r \to 0$ die Lösung für $R\left(= \frac{u}{r}\right)$ die Form an:

$$R = C_1' r^l (1 + a_1 r + a_2 r^2 + \cdots) + C_2' r^{-l-1}(1 + a_1' r + a_2' r^2 + \cdots), \tag{49, 21}$$

worin C_1' und C_2' beliebige Konstanten sind.

Damit die Funktion endlich bleibt, muß $C_2' = 0$ gesetzt werden.

Die Eigenfunktion R erhält also bei kleinen r die Form

$$R = C_1' r^l (1 + a_1 r + a_2 r^2 + \cdots). \tag{49, 22}$$

Bei $r \to \infty$ geht diese partikuläre Lösung entweder (wenn $E > 0$) in (49, 15) oder (wenn $E < 0$) in (49, 16) über. Nehmen wir $C_2' = 0$ an, so wählen wir damit eine partikuläre Lösung von (49, 10) aus. Daher werden die Koeffizienten C_1 und C_2 in (49, 15) und (49, 16) in einem genau bestimmten Verhältnis zueinander stehen [die absolute Größe dieser Koeffizienten dagegen ist bedeutungslos, da die Gleichung (49, 10) homogen ist]. Dieses Verhältnis hängt jetzt nur von den Parametern der Gleichung (49, 10), insbesondere von E, ab. Folglich haben wir bei $C_2' = 0$

$$\frac{C_2}{C_1} = f(E), \tag{49, 23}$$

worin f eine Funktion von E darstellt, die von der Form der Gleichung (49, 10), d.h. von $U(r)$ abhängt.

Ist die Teilchenenergie $E > 0$, so sind die beiden partikulären Lösungen von (49, 10) endlich und die Lösung von (49, 15) bei beliebigem Verhältnis $\frac{C_2}{C_1}$ möglich, darunter auch für den Wert von $\frac{C_2}{C_1}$, der aus der Forderung

$C_2' = 0$ hervorgeht. Wir dürfen daher das Verhältnis $\frac{C_2}{C_1}$ nicht weiter beschränken.[1]) Daraus folgt, daß bei $E > 0$ die Energie nicht gequantelt wird, sondern alle Werte von 0 bis $+\infty$ annehmen kann.

Wir haben somit bei $E > 0$ ein kontinuierliches Energiespektrum. Anders liegt es bei $E < 0$. Aus der Forderung der Endlichkeit der Funktion R im Nullpunkt ($C_2' = 0$) folgt noch nicht $C_2 = 0$, so daß im allgemeinen die Lösung bei $r \to \infty$ unendlich werden wird. Um auch im Unendlichen endliche Werte zu erhalten, muß zusätzlich die Forderung $C_2 = 0$ gestellt werden. Das legt aber den möglichen Energiewerten E Beschränkungen auf, da aus (49, 23) folgt:

$$\frac{C_2}{C_1} = f(E) = 0. \tag{49, 24}$$

Das wird eine transzendente Gleichung für E sein. Die Wurzeln dieser Gleichung

$$E = E_1, \quad E_2, \ldots, \quad E_n, \ldots \tag{49, 25}$$

sind dann die Eigenwerte des Energieoperators, da nur bei diesen Werten von E die Lösung für R sowohl bei $r = 0$ wie für $r = \infty$ endlich wird. Folglich erhalten wir bei $E < 0$ ein diskretes Spektrum der möglichen Energiewerte. Wir haben in diesem Falle *ein System von Qantenniveaus* (49, 25).

Wir betrachten jetzt einige besonders typische Formen der potentiellen Energie $U(r)$. Wir werden in allen Fällen annehmen, daß die potentielle Energie (wenn überhaupt) bei $r = 0$ einen Pol von geringerer Ordnung als $\frac{1}{r^2}$

---

[1]) Aus der Forderung $C_2' = 0$ geht der asymptotische Ausdruck für R (49, 15′) hervor. Setzen wir $C_2' = 0$, so wählen wir damit ein ψ ohne Singularitäten im Nullpunkt. Infolgedessen gilt die Erhaltungsgleichung (29,7) für $\psi^*\psi$ (vgl. auch Anhang VIII). Für stationäre Zustände finden wir aus (29, 7)

$$\int J_N \, dS = 0$$

für eine beliebige geschlossene Fläche. Wir wählen als eine solche Fläche eine Kugeloberfläche mit dem Mittelpunkt im Nullpunkt. Dann ist $J_N = J_r$. Aus (29,5) und (49, 4) haben wir

$$J_r = \frac{ih}{2\mu}\left\{\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial r} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial r}\right\} = \frac{ih}{2\mu} Y_{lm} Y_{lm}^* \left\{R \frac{\partial R^*}{\partial r} - R^* \frac{\partial R}{\partial r}\right\}.$$

Setzen wir das in obige Formel ein und berücksichtigen wir, daß

$$dS = r^2 d\Omega, \quad \int Y_{lm} Y_{lm}^* d\Omega = 1,$$

so erhalten wir

$$R \frac{\partial R^*}{\partial r} = R^* \frac{\partial R}{\partial r}.$$

Man kann sich leicht davon überzeugen, daß diese Gleichung nicht gilt, wenn $|C_1| \neq |C_2|$ ist.

besitzt. Im Unendlichen setzen wir die potentielle Energie gleich Null. Auf Abb. 24 ist die potentielle Energie U als Funktion des Abstands r vom Mittelpunkt für den Fall der Abstoßung des Teilchens dargestellt. In diesem Falle ist die Gesamtenergie des Teilchens positiv.[1]) Bei $E > 0$ ist das Energiespektrum kontinuierlich. Es sind folglich im Falle abstoßender Kräfte alle Energiewerte von 0 bis $+\infty$ möglich. Das ist auf der Zeichnung durch Schraffierung angedeutet. In Abb. 25 ist die potentielle Energie für den Fall der Anziehung dargestellt. In diesem Fall haben wir zwei Möglichkeiten zu unterscheiden: $E > 0$ und $E < 0$. Im ersten Fall wird das Spektrum kontinuierlich sein (schraffierter Teil der Zeichnung). Im zweiten Fall erhalten wir ein diskretes Spektrum der Werte $E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots$ Diese Quantenniveaus sind in Abb. 25 durch horizontale Linien dargestellt. Das abgebildete, aus einem kontinuierlichen und einem diskontinuierlichen Teil zusammengesetzte Spektrum ist gerade jenes Energiespektrum, das einem sich im Feld eines Kerns oder positiven Ions bewegenden Elektron zukommt (COULOMBsche Anziehung).

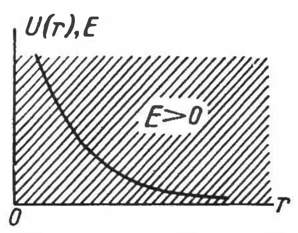


Abb. 24. Die potentielle Energie für den Fall der Abstoßung vom Zentrum. Das Energiespektrum ($E > 0$) ist kontinuierlich

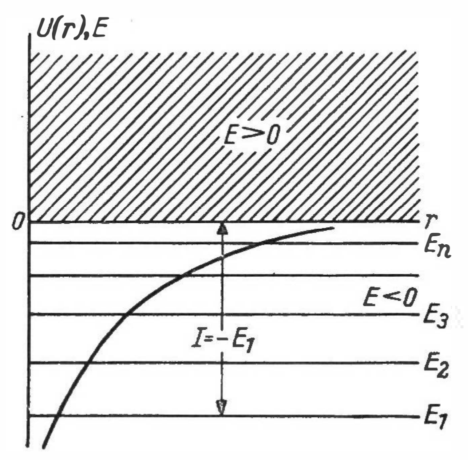


Abb. 25. Die potentielle Energie im Fall der Anziehung. Das Energiespektrum ist für $E < 0$ kontinuierlich und besteht für $E > 0$ aus einzelnen Niveaus $E_1, E_2, \ldots, E_n$. I ist die Ionisierungsenergie

Die diskreten Niveaus entsprechen, wie oben gezeigt wurde, der Bewegung des Elektrons im Atom (die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in großem Abstand vom Atom zu finden, ist verschwindend klein). Das kontinuierliche Spektrum dagegen entspricht dem ionisierten Atom, da das Elektron sich in diesem Fall beliebig weit vom Atom befinden kann. Die für die Ionisierung erforderliche Energie, die sogenannte Ionisierungsenergie I,

---

[1]) In der klassischen Mechanik folgt das daraus, daß die kinetische Energie $T > 0$, und wenn $U > 0$ auch $E > 0$ ist. In der Quantenmechanik finden wir die gleiche Lage:

$$E = \frac{1}{2\mu}\int \psi^* \cdot p^2 \psi \cdot dv + \int \psi^* U \psi dv.$$

Das erste Glied ist die kinetische Energie. Sie ist positiv, da die Eigenwerte des Operators p^2 positiv sind. Ist $U > 0$, so ist auch $E > 0$.

läßt sich aus dem in der Abbildung dargestellten Diagramm leicht ermitteln. Denn die Energie, die das Elektron im normalen, nicht angeregten Zustand besitzt, ist gleich E_1. Um das Atom zu ionisieren, muß die Energie seines Elektrons größer als 0 sein, daher ist die Mindestenergie, die zur Ionisierung des Atoms in seinem Normalzustand erforderlich ist, gleich

$$I = 0 - E_1 = -E_1. \tag{49, 26}$$

Wir führen noch ein weiteres Beispiel für den räumlichen Verlauf der potentiellen Energie an, wie sie für zweiatomige Moleküle AB anzunehmen ist. Bei großen Abständen stehen die Atome A und B nicht in Wechselwirkung, daher kann $U = 0$ für $r = \infty$ gesetzt werden. Bei kleineren Abständen ziehen die Atome einander an. Bei noch kleineren Abständen, beim Eindringen eines Atoms in das andere, werden die abstoßenden Kräfte zwischen den Elektronenhüllen und den Kernen meßbar groß. Die potentielle Energie hat folglich die in Abb. 26 gezeigte Form. Für $E > 0$ ist das Spektrum wieder kontinuierlich. Die Wahrscheinlichkeit $w(r)$ bleibt auch für $r \to \infty$ endlich. Die Atome A und B können sich beliebig weit voneinander entfernt befinden (dissoziiertes Molekül). Bei $E < 0$ erhalten wir eine Reihe diskreter Niveaus $E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots$ In diesem Falle ist $w(r) \to 0$ bei $r \to \infty$. Die Atome befinden sich nahe beieinander und bilden das Molekül AB.

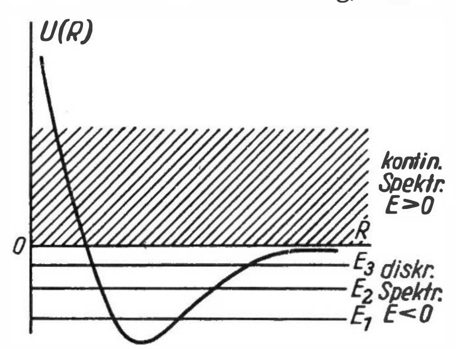


Abb. 26. Die potentielle Energie $U(R)$ zweier ein Molekül bildender Atome als Funktion ihrer Entfernung R

Für die Dissoziation des im Grundzustand (niedrigsten Zustand) befindlichen Moleküls muß die Dissoziationsarbeit D aufgewandt werden:

$$D = -E_1. \tag{49, 27}$$

Wir bemerken, daß nach der klassischen Theorie diese Arbeit gleich wäre $D' = -U_{min}$, worin U_{min} die kleinste potentielle Energie bedeutet. D ist um die Größe der Nullpunktsenergie $\frac{h\omega_0}{2}$ kleiner als D'.

Aus den angeführten Beispielen geht hervor, daß wir bei Kenntnis der potentiellen Energie $U(r)$, ohne die SCHRÖDINGERgleichung lösen zu müssen, Schlüsse über den Charakter des Energiespektrums ziehen können.

§ 50. Die Bewegung im COULOMBfeld

Die einfachste Aufgabe der Atommechanik besteht darin, die Bewegung eines Elektrons im COULOMBfeld des Kerns zu bestimmen. Dieser Aufgabe begegnen wir bei dem Wasserstoffatom H, dem Heliumion He^+, dem doppelt

ionisierten Lithiumatom Li^{++} und bei entsprechend ionisierten Atomen, die *wasserstoffähnlich* genannt werden. Bezeichnen wir die Kernladung mit $+eZ$, worin e die Elementarladung und Z die Atomnummer im periodischen System ist, so erhalten wir für die potentielle Energie des Elektrons im Feld eines solchen Kerns nach dem COULOMBschen Gesetz folgenden Ausdruck:

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}. \tag{50, 1}$$

Um die Energieniveaus für die jetzt zu untersuchende Elektronenbewegung zu finden, muß die SCHRÖDINGERgleichung für die Radialfunktion R gelöst werden. Setzen wir

$$R = \frac{u}{r}, \tag{50, 2}$$

so erhalten wir, wie im § 49 gezeigt wurde, für u die Gleichung (49, 10).

Setzen wir dort U aus (50, 1) ein und verstehen wir unter μ die Masse des Elektrons, so müssen wir folgende Gleichung lösen:

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{h^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2}u - \frac{Ze^2}{r}u = Eu. \tag{50, 3}$$

Der von uns zu untersuchende Fall entspricht der Anziehung (Abb. 25). Nach der allgemeinen Theorie der Bewegung im Zentralfeld erhalten wir für $E > 0$ ein kontinuierliches und für $E < 0$ ein diskretes Spektrum. Wir stellen uns die Aufgabe, dieses diskrete Spektrum und die entsprechenden Eigenfunktionen von R zu finden. Zur bequemeren Lösung setzen wir statt r und E die dimensionslosen Größen

$$\varrho = \frac{r}{a} \quad \text{und} \quad \varepsilon = \frac{E}{E_1} \tag{50, 4}$$

ein, worin

$$a = \frac{h^2}{\mu e^2} = 0{,}529 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}, \quad E_1 = \frac{\mu e^4}{2h^2} = \frac{e^2}{2a} = 13{,}55\ \text{eV}. \tag{50, 5}$$

Nach Einsetzen von (50, 4) in (50, 3) enthält die Gleichung keine Atomkonstanten μ, e, h mehr. Wir erhalten an Stelle von (50, 3)

$$\frac{d^2u}{d\varrho^2} + \left[\varepsilon + \frac{2Z}{\varrho} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2}\right]u = 0. \tag{50, 6}$$

Entsprechend dem im vorigen Paragraphen über das asymptotische Verhalten der u-Funktion Gesagten, werden wir für u die Form

$$u(\varrho) = e^{-\alpha\varrho} f(\varrho), \quad \alpha = \sqrt{-\varepsilon} \tag{50, 7}$$

wählen, worin $f(\varrho)$ die neue gesuchte Funktion ist.

Setzen wir $u(\varrho)$ aus (50, 7) in (50, 6) ein, so finden wir die Gleichung für die Funktion $f(\varrho)$. Durch einfache Umrechnung erhalten wir

$$\frac{d^2 f}{d\varrho^2} - 2\alpha \frac{df}{d\varrho} + \left[\frac{2Z}{\varrho} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2}\right] f = 0. \qquad (50, 8)$$

Die Lösung dieser Gleichung suchen wir in Form einer Potenzreihe in ϱ. Wir wissen aus der allgemeinen Theorie, daß die bei $r = 0$ endliche Lösung der Gleichung (50, 3) so ist, daß die Potenzreihe in r beim Glied r^{l+1} beginnen muß. Aus (50, 7) folgt dann, daß die im Nullpunkt endliche Lösung von (50, 8) mit ϱ^{l+1} beginnen muß. Wir suchen daher $f(\varrho)$ in der Form

$$f(\varrho) = \varrho^{l+1} \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \varrho^\nu, \qquad (50, 9)$$

worin die a_ν vorläufig unbekannte Entwicklungskoeffizienten darstellen.

Die Reihe (50, 9) muß so beschaffen sein, daß die Funktion $R(r)$, die wir jetzt entsprechend (50, 2) und (50, 7) in der Form

$$R(\varrho) = \frac{e^{-\alpha\varrho} f(\varrho)}{\varrho} \qquad (50, 2')$$

schreiben können, bei $\varrho \to \infty$ beschränkt bleibt. Um die Entwicklungskoeffizienten a zu finden, setzen wir (50, 9) in (50, 8) ein und fassen die gleichen Potenzen von ϱ zusammen. Wir erhalten

$$\sum_\nu \{a_{\nu+1}[(\nu + l + 2)(\nu + l + 1) - l(l+1)] + \\ + a_\nu [2Z - 2\alpha(\nu + l + 1)]\} \varrho^{\nu+l} = 0. \qquad (50, 10)$$

Damit die Reihe (50, 9) eine Lösung der Gleichung (50, 8) wird, muß (50, 10) bei allen Werten für ν von 0 bis ∞ identisch erfüllt sein. Das ist nur in dem Falle möglich, wenn die Koeffizienten jeder Potenz von ϱ gleich Null sind, d.h., wenn

$$a_{\nu+1}[(\nu + l + 2)(\nu + l + 1) - l(l+1)] + a_\nu[2Z - 2\alpha(\nu + l + 1)] = 0 \qquad (50, 11)$$

für alle Werte von ν. Diese Formel gibt eine Rekursionsformel für die a_ν und $a_{\nu+1}$:

$$a_{\nu+1} = \frac{2\alpha(\nu + l + 1) - 2Z}{[(\nu + l + 2)(\nu + l + 1) - l(l+1)]} a_\nu, \quad \nu = 0, 1, 2, 3, \ldots \qquad (50, 12)$$

Der erste Koeffizient a_0 ist natürlich willkürlich, da die Gleichung homogen ist. Geben wir ihm einen beliebigen Wert, so finden wir aus (50, 12) a_1, aus a_1 dann a_2 usw. Berechnen wir sämtliche a_ν, so erhalten wir die gesuchte Lösung als Potenzreihe in ϱ.

Es ist leicht zu erkennen, daß die so erhaltene Reihe bei allen Werten von ϱ konvergiert, bei großen ϱ aber so stark anwächst, daß $R = e^{-\alpha\varrho}\frac{f}{\varrho}$ für $\varrho \to \infty$ unendlich wird.[1]) Die für $\varrho = 0$ endliche Lösung wird also, wie es auch aus der allgemeinen Theorie § 49 folgt, im allgemeinen bei $\varrho = \infty$ nicht endlich sein. Die Lösung wird jedoch auch bei $\varrho = \infty$ endlich sein, wenn die Reihe bei irgendeinem Glied abbricht. Dann wird $f(\varrho)$ ein Polynom und R bei $\varrho \to \infty$ Null werden.

Diese Lösung wird Eigenfunktion der Gleichung sein, da sie im ganzen Intervall von $\varrho = 0$ bis $\varrho = \infty$ endlich und eindeutig ist.

Es ist leicht zu erkennen, daß die Reihe nur für einen ganz bestimmten Wert des Parameters α abbricht, sagen wir bei einem Glied mit $\nu = n_r$. Nehmen wir an, der Koeffizient a_{n_r} wäre noch von Null verschieden. Damit der folgende Koeffizient a_{n_r+1} gleich Null wird, muß

$$2\alpha(n_r + l + 1) - 2Z = 0,$$

d.h.

$$\alpha = \frac{Z}{n_r + l + 1} \tag{50, 13}$$

---

[1]) Setzen wir $\lambda = \frac{Z}{\alpha}$, $s = 2l + 1$, so können wir (50, 12) in die Form

$$a_{\nu+1} = \frac{2\alpha}{\nu + 1} \cdot \frac{\left(\nu + \frac{s+1}{2}\right) - \lambda}{(\nu + s + 1)}\, a_\nu$$

bringen. Daraus geht hervor, daß das Verhältnis $\frac{a_{\nu+1}}{a_\nu}$ sich bei $\nu \to \infty$ dem Wert $\frac{1}{\nu+1}$ nähert. Ferner können wir ein $\nu = \nu'$ wählen, so daß

$$\frac{\nu' + \frac{s+1}{2} - \lambda}{\nu' + s + 1} > \frac{1}{2}(1 + \varepsilon)$$

wird, worin

$$\varepsilon > 0, \quad \frac{1}{2}(1 + \varepsilon) < 1.$$

Von diesem Wert ν an beginnend, wachsen die Koeffizienten a_ν rascher als die durch die Rekursionsformel

$$b_{\nu+1} = \frac{\alpha(1+\varepsilon)}{\nu + 1}\, b_\nu$$

bestimmten Koeffizienten. Die Reihe mit diesen Koeffizienten ergibt aber

$$f_1(\varrho) = e^{\alpha(1+\varepsilon)\varrho}.$$

Daher wächst $f(\varrho)$ rascher als $f_1(\varrho)$, und die Funktion (50, 2′) wird folglich bei $\varrho \to \infty$ unendlich werden.

sein. Offensichtlich werden unter dieser Bedingung nicht nur a_{n_r+1}, sondern auch alle folgenden Glieder Null, da sie alle zu a_{n_r+1} proportional sind. (50, 13) ist somit eine notwendige und hinreichende Bedingung dafür, daß die Lösung $f(\varrho)$ ein endliches Polynom wird und damit zugleich die Funktion $R(\varrho)$ überall endlich bleibt. Nehmen wir an, daß

$$n = n_r + l + 1 \tag{50, 14}$$

ist und setzen wir den Wert von α aus (50, 7) in (50, 13) ein, so erhalten wir

$$\varepsilon = -\frac{Z^2}{n^2}. \tag{50, 13'}$$

Auf Grund von (50, 4) sehen wir nun, daß *endliche und eindeutige Lösungen für R nur bei folgenden Energiewerten möglich sind:*

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}, \tag{50, 15}$$

worin n nach (50. 14) folgende Werte annimmt:

$$n = 1, 2, 3, \ldots, \quad n_r = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{50, 16}$$

Die Zahl n bestimmt, wie wir sehen, die Energie des Elektrons und wird *Hauptquantenzahl* genannt.

Diese Formel für die Energieniveaus E_n eines sich im COULOMBfeld bewegenden Elektrons wurde erstmals von BOHR auf Grund einer halbklassischen Quantentheorie gefunden. In dieser Theorie, in der die Quantelung auf einer ziemlich willkürlichen Annahme beruhte, mußte die Unmöglichkeit des Wertes $n = 0$ als besondere Bedingung den Quantenbedingungen hinzugefügt werden. In der Quantenmechanik ist dieser Wert von selbst ausgeschlossen, da l die Werte 0, 1, 2, ... annimmt, n_r eine Nummer der Reihe (50, 9) ist und den kleinsten Wert Null hat.

Bevor wir zur eingehenden Untersuchung der soben erhaltenen Energieniveaus E_n übergehen, wollen wir noch die Form der Eigenlösungen $R(\varrho)$ betrachten. Für die Eigenlösungen ist $\alpha = \frac{Z}{n}$. Daher vereinfacht sich die Formel (50, 12):

$$a_{\nu+1} = -\frac{2Z}{n}\frac{n-(l+\nu+1)}{(\nu+1)(2l+\nu+2)}a_\nu. \tag{50, 12'}$$

Rechnen wir einen Koeffizienten nach dem anderen aus und setzen wir die Ergebnisse in (50, 9) ein, so erhalten wir $f(\varrho)$:

$$f(\varrho) = a_0\varrho^{l+1}\Big\{1 - \frac{n-l-1}{1!(2l+2)}\left(\frac{2Z\varrho}{n}\right) + \frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2!(2l+2)(2l+3)}\left(\frac{2Z\varrho}{n}\right)^2$$
$$+ \cdots (-1)^{n_r}\frac{(n-l-1)(n-l-2)\ldots 1}{n_r!(2l+2)(2l+3)\ldots(2l+n_r+1)}\left(\frac{2Z\varrho}{n}\right)^{n_r}\Big\}. \tag{50, 17}$$

Wir sehen daraus, daß es zweckmäßig ist, eine neue Variable

$$\xi = \frac{2Z\varrho}{n} = \frac{2Z}{na}r \qquad (50, 18)$$

einzuführen. Vereinigen wir sämtliche konstanten Faktoren zu einem Faktor N_{nl}, so finden wir aus (50, 2′), daß die den Quantenzahlen n und l zugehörige Funktion $R_{nl}(\varrho)$ die Darstellung

$$R_{nl}(\xi) = N_{nl} e^{-\frac{1}{2}\xi} \xi^l L_{n+l}^{2l+1}(\xi) \qquad (50, 19)$$

erhalten kann, worin durch L_{n+l}^{2l+1} das in den Doppelklammern der Formel (50, 17) stehende Polynom bezeichnet ist, eine in der Mathematik gebräuchliche Bezeichnungsweise. Es handelt sich nämlich darum, daß das Polynom in (50, 17) durch die Differentialquotienten LAGUERREscher Polynome ausgedrückt wird, die durch die Formel

$$L_k(\xi) = e^{\xi} \frac{d^k}{d\xi^k}(e^{-\xi}\xi^k) \qquad (50, 20)$$

definiert sind. Dann versteht man unter $L_k^s(\xi)$ das Polynom

$$L_k^s(\xi) = \frac{d^s}{d\xi^s} L_k(\xi) \qquad (50, 21)$$

Setzt man hier $k = n + l$ und $s = 2l + 1$, so kann man sich leicht davon überzeugen, daß man das in die geschweifte Klammer der Formel (50, 17) gesetzte Polynom erhält.

Die Formeln (50, 20) und (50, 21) ermöglichen eine leichte Berechnung der Funktion R_{nl}. Wir wählen den Faktor N_{nl} in (50, 19) so, daß die Funktion R_{nl} auf eins normiert ist:

$$\int_0^\infty R_{nl}^2 r^2 dr = 1. \qquad (50, 22)$$

Die vollständige Eigenfunktion wird nach (49, 4) gleich dem Produkt aus R_{nl} und der Eigenfunktion des Operators des Drehimpulses, d.h.

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \qquad (50, 23)$$

Die Energie E_n hängt, wie aus (50, 15) folgt, nur von der Hauptquantenzahl n ab. Ist diese Zahl gegeben, so geht aus (50, 14) hervor, daß die Nebenquantenzahl l nur folgende Werte besitzen kann:

$$l = 0, 1, 2, \ldots, n-1 \quad (n_r = n-1, n-2, \ldots, 0). \qquad (50, 24)$$

Ferner wissen wir, daß die magnetische Quantenzahl m bei gegebenem l die Werte

$$m = 0, \quad \pm 1, \quad \pm 2, \quad \ldots, \quad \pm l \qquad (50, 25)$$

durchläuft. Wir rechnen jetzt nach, wieviel unabhängige Wellenfunktionen zum Energieniveau E_n gehören. Bei jedem l haben wir $2l + 1$ Funktionen, die sich in m unterscheiden. l durchläuft aber Werte von 0 bis $n - 1$, daher ist die Gesamtzahl unabhängiger Eigenfunktionen gleich

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2. \qquad (50, 26)$$

Zum Energieniveau E_n gehören somit n^2 verschiedene Zustände. Wir haben es mit einer n^2-fachen Entartung zu tun.

§ 51. Das Spektrum und die Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms

Setzen wir in die Formel (50, 15) die Werte der universellen Konstanten e, μ und h ein, so können wir die Energieniveaus des Elektrons berechnen, das sich in dem Coulombfeld eines Kerns mit der Ladungszahl Z bewegt. In Abb. 27 sind diese Niveaus für das Wasserstoffatom ($Z = 1$) angegeben.

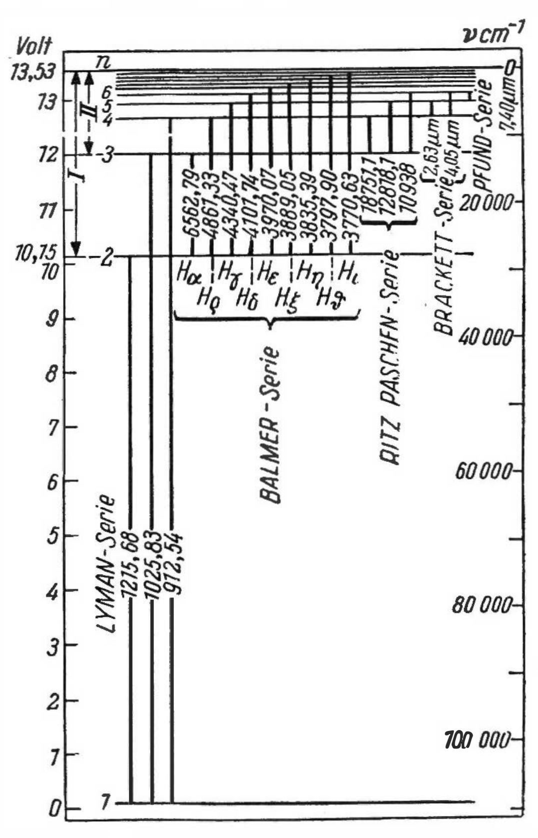


Abb. 27. Schema der Energieniveaus des Wasserstoffatoms. Lyman-Serie, Balmer-Serie, Ritz-Paschen-Serie, Brackett-Serie, Pfund-Serie

Die Zahlen auf der linken Ordinate geben die Energien der Niveaus in Elektronenvolt an (die Energie wird dabei nicht von 0, sondern vom niedrigsten Niveau E_1 an gezählt). Wir sehen, daß mit wachsender Hauptquantenzahl n die Niveaus immer enger liegen und daß $\lim_{n \to \infty} E_n = 0$ ist. Dann folgt der Bereich des kontinuierlichen Spektrums $E > 0$, der dem ionisierten Atom entspricht. Die Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms ist

$$I = -E_1 = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = 13,55 \text{ eV}. \qquad (51, 1)$$

Zum Verständnis der auf der rechten Ordinate aufgetragenen Zahlen erinnern wir daran, daß die beim Übergang vom Niveau E_{nlm} zum Niveau

$E_{n'l'm'}$ ausgestrahlte Lichtfrequenz ω nach der Quantentheorie des Lichts aus der BOHRschen Gleichung

$$h\,\omega = E_{nlm} - E_{n'l'm'} \tag{51, 2}$$

berechnet wird.[1]) Setzen wir hier die Energie E_{nlm} (50, 15) ein, so finden wir

$$\omega = \frac{Z^2 e^4 \mu}{2h^3}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right),\ n' < n. \tag{51, 3}$$

Diese Formel gibt (bei $Z = 1$) die Frequenz des vom Wasserstoffatom ausgestrahlten oder absorbierten Lichts. Die Größe $\frac{E_{nlm}}{h}$ wird *Spektralterm* genannt. Die Termdifferenzen bestimmen die Frequenzen. Für das Wasserstoffatom ist der Term gleich

$$\frac{E_n}{h} = \frac{e^4\mu}{2h^3}\,\frac{1}{n^2},\ n = 1, 2, 3, \ldots \tag{51, 4}$$

Die Größe

$$R = \frac{e^4\mu}{4\pi h^3} = 3{,}27 \cdot 10^{15}\ \mathrm{sec}^{-1} \tag{51, 4'}$$

heißt RYDBERGkonstante und wurde erstmals von BOHR theoretisch berechnet. In der Spektroskopie werden die Termgrößen meist nicht in Frequenzen $\frac{E}{h}$, sondern in Wellenzahlen angegeben, die anzeigen, wieviel Wellenlängen λ auf einen Zentimeter entfallen. Ist die Kreisfrequenz des Lichts ω, dann ist die Frequenz $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$. Diese Frequenz wird gewöhnlich in λ^{-1} gemessen, so daß die spektroskopische Frequenz (die Wellenzahl) gleich der gewöhnlichen Frequenz ν, geteilt durch die Lichtgeschwindigkeit c ist:

$$\nu_{\text{Spektr.}} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{\omega}{2\pi c}\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Die RYDBERGkonstante ist, in Wellenzahlen ausgedrückt,

$$R = \frac{e^4\mu}{4\pi h^3 c} = 109737{,}40\ \mathrm{cm}^{-1}. \tag{51, 4''}$$

Die in denselben Einheiten ausgedrückten Wasserstoffterme sind

$$\frac{R}{n^2} = \frac{1{,}09 \cdot 10^5}{n^2},\quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{51, 4'''}$$

Die im Diagramm für die Wasserstoffniveaus (Abb. 27) rechts aufgetragenen Zahlen geben die Größe der Spektralterme in cm^{-1} an. Die die Niveaus ver-

[1]) Das wird noch bewiesen werden. Vorläufig stützen wir uns auf das im § 2 Besprochene.

bindenden Linien sind ihrer Länge nach proportional der Energie des Lichtquants, das beim Übergang des Elektrons zwischen diesen Niveaus emittiert oder absorbiert wird. Die auf diesen Linien stehenden Zahlen geben die Wellenlänge λ des Lichts in Å an.

Alle Frequenzen, die sich auf Übergänge beziehen, die mit dem gleichen unteren Niveau enden, bilden eine sogenannte *Spektralserie.*

Die Übergänge zum (niedrigsten) Niveau $n = 1$ bilden die LYMAN-Serie. Die Frequenzen der LYMAN-Serie berechnen sich nach der Formel

$$\nu = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 2, 3, \ldots \tag{51, 5}$$

Unter diesen Spektrallinien besitzt die Linie $n = 1$ die größte Wellenlänge $\lambda = 1215{,}68$ Å. Sie befindet sich im ultravioletten Spektralbereich.

Die Übergänge zum Niveau $n = 2$ entsprechen der Emission sichtbaren Lichts. Die Gesamtheit dieser Spektrallinien bildet die BALMER-Serie. Die Frequenzen dieser Serie sind

$$\nu = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 3, 4, \ldots \tag{51, 6}$$

Die Formel (51, 6) wurde von BALMER 1885 auf Grund einer Analyse der empirischen Daten über das Wasserstoffspektrum gefunden. Später spielte diese Formel eine hervorragende Rolle bei der Deutung der Spektren und diente als Probierstein für die Quantentheorie des Atoms. Die Spektrallinien der BALMER-Serie werden durch Buchstaben

$$H_\alpha(n = 3), \quad H_\beta(n = 4), \quad H_\gamma(n = 5) \text{ usw.}$$

bezeichnet. Außer der BALMER- und LYMAN-Serie sind im Diagramm noch weitere Serien angegeben, die den Übergängen zu den Niveaus $n = 3$, 4 und 5 entsprechen (RITZ-PASCHEN-, BRACKETT- und PFUND-Serien). Die Linien dieser Serien liegen im infraroten Spektralgebiet.

Die Spektren der wasserstoffähnlichen Ionen He^+, Li^{++} u.ä haben das gleiche Aussehen wie das behandelte Wasserstoffspektrum. Aber sämtliche Linien verschieben sich in das Gebiet der kürzeren Wellenlängen, da die RYDBERGkonstante in diesen Fällen mit Z^2 multipliziert werden muß. Und zwar berechnen sich nach (51, 3) und (51, 4″) die Frequenzen für diese Ionen aus der Formel

$$\nu = Z^2 R\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n' < n. \tag{51, 7}$$

Wir wenden uns jetzt einer eingehenderen Analyse der Quantenzustände und der entsprechenden Eigenfunktionen $\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$ (50, 23) zu. Jeder durch ein Tripel von Quantenzahlen n, l, m bestimmte Zustand stellt einen Eigenzustand dreier gleichzeitig meßbarer Größen dar: der Energie,

des Quadrats des Drehimpulses und der z-Komponente des Drehimpulses. Alle diese Größen besitzen im Zustand ψ_{nlm} bestimmte Werte, und zwar

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2h^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \tag{51, 8}$$

$$m_l^2 = h^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \ldots, n-1, \tag{51, 9}$$

$$m_z = hm, m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l. \tag{51, 10}$$

Die dynamische Bedeutung der Quantenzahlen besteht also darin, daß *die Hauptquantenzahl n das Energieniveau E_n, die Nebenquantenzahl l die Größe des Drehimpulses m_l^2 und die magnetische Quantenzahl m die Größe der z-Komponente des Drehimpulses m_z angeben.*[1])

Die drei Größen E, m_l^2 und m_z bestimmen vollkommen die Wellenfunktion ψ_{nlm} und bilden daher einen vollständigen Satz. Ihre Zahl drei entspricht, wie es auch sein muß, der Zahl der Freiheitsgrade des Systems (vgl. § 14).

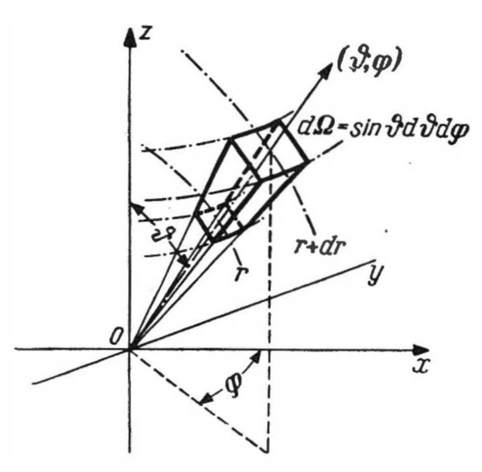


Abb. 28. Polarkoordinaten

Das Quadrat des absoluten Betrages von $\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$ („Koordinatendarstellung") gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß das Elektron im Quantenzustand n, l, m bei der Ermittlung seines Ortes in der Umgebung des Punktes r, ϑ, φ gefunden wird. Genauer wird diese Wahrscheinlichkeit definiert durch

$$w_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)\, r^2 dr \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = |\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)|^2 r^2 dr \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi. \tag{51, 11}$$

Um sich den Charakter dieser Wahrscheinlichkeit anschaulicher vorstellen zu können, bringen wir in Abb. 28 ein Polarkoordinatensystem. Die Polarachse Oz zeichnet sich dadurch aus, daß die Drehimpulskomponente in dieser Richtung den Wert $m_z = hm$ hat. Bezeichnen wir mit $d\Omega$ das Raumwinkelelement $\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$ in der Umgebung von ϑ, φ und verwenden wir die Formel (50, 23) für ψ_{nlm}, so können wir die Wahrscheinlichkeit (51, 11) auf folgende Form bringen:

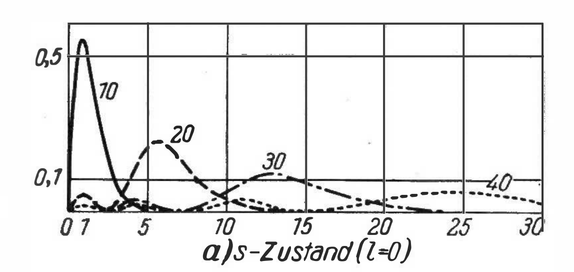
$$w_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)\, r^2 dr\, d\Omega = R_{nl}^2(r)\, r^2 dr\, |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 d\Omega. \tag{51, 12}$$

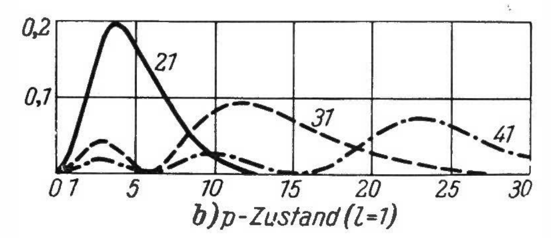
[1]) Die Zahl l wird auch als Quantenzahl der Bahn bezeichnet, weil sie der alten Bohrschen Theorie zufolge bei gegebener Energie die Form der Bahn bestimmte; m wird die magnetische Quantenzahl genannt, weil sie bei magnetischen Erscheinungen eine wesentliche Rolle spielt (siehe §§ 73, 74, 125, 126).

Integrieren wir (51, 12) über alle Winkel, d.h. über $d\Omega$, so erhalten wir die Wahrscheinlichkeit, das Elektron zwischen zwei Kugelflächen mit den Radien r und $r + dr$ zu finden. Wir bezeichnen diese Wahrscheinlichkeit mit

$$w_{nl}(r)\, dr = R_{nl}^2(r)\, r^2 dr. \tag{51, 13}$$

Abb.29 veranschaulicht diese Wahrscheinlichkeiten für verschiedene Zustände. Die Zahlen an den Kurven geben die Werte für n, l an ($n_r = n - l - 1$). Zum Beispiel bedeutet 31 die Werte $n = 3$, $l = 1$ ($n_r = 1$). Auf der Abszisse ist der Abstand vom Zentrum $\varrho = \frac{r}{a}$ aufgetragen [siehe (50, 4)]. Aus den Zeichnungen ist leicht zu erkennen, daß die Zahl n_r (die als *Radialquantenzahl* bezeichnet wird) gleich der Knotenzahl der Wellenfunktion R_{nl} ist. Dabei haben wir es nicht mit Knotenpunkten, sondern mit Knotenflächen zu tun, denn R_{nl} wird Null bei einem bestimmten $r = r'$, wodurch aber gerade eine Kugeloberfläche mit dem Radius r' gegeben ist. Folglich haben wir in dem durch die Zahlen n, l gekennzeichneten Zustand $n_r = n - l - 1$ kugelförmige Knotenflächen.





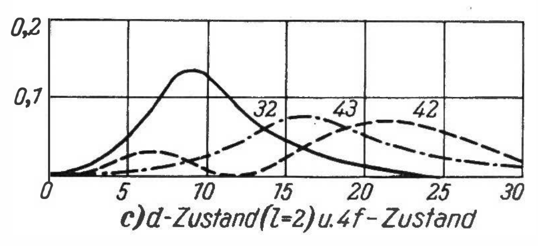


Abb.29. Die Ladungsverteilung in den ersten Wasserstoffzuständen. Auf der Abszisse: r in Wasserstoffradien, auf der Ordinate: die Wahrscheinlichkeit, das Elektron zwischen r und $r + dr$ zu finden. a) s-Zustände, b) p-Zustände, c) d-Zustände ($l = 2$) und $4f$-Zustand

Wir klären jetzt die Bedeutung der vorhin eingeführten Länge a. Aus der Form der Funktion $R_{nl}(\varrho)$ (50, 19) folgt, daß bei großen r ($\varrho \to \infty$) die Radialfunktion R_{nl} die Form

$$R_{nl}(\varrho) = N_{nl}\, e^{-\frac{Zr}{na}} \left(\frac{2Zr}{na}\right)^{n-1} + \cdots \tag{51, 14}$$

annimmt. Daher wird die Wahrscheinlichkeit $w_{nl}(r)$ bei großen Werten für r gleich

$$w_{nl}(r) = N_{nl}^2\, e^{-\frac{2Zr}{na}} \left(\frac{2Zr}{na}\right)^{2n}. \tag{51, 15}$$

Der Ausdruck $\frac{na}{2Z}$ stellt eine die Ausdehnung des Atoms bestimmende Länge dar, denn für $r \gg \frac{na}{2Z}$ wird die Wahrscheinlichkeit $w_{nl}(r)$ praktisch Null.

Wir bringen eine genauere Berechnung für das tiefste Energieniveau $n(=1)$ In diesem Falle haben wir aus (50, 19)

$$R_{10}(\varrho) = N_{10}\, e^{-\frac{Z}{a} r}. \tag{51, 16}$$

Folglich ist

$$w_{10}(r) = N_{10}^2 a^2 e^{-\frac{2Zr}{a}} \left(\frac{r}{a}\right)^2. \tag{51, 17}$$

Den Maximalwert dieser Wahrscheinlichkeit erhalten wir bei $\varrho = Z\frac{r}{a} = 1$. Daraus folgt, daß im Zustand $n = 1$ ($l = m = 0$) die größte Wahrscheinlichkeit, ein Elektron zu finden, bei

$$r_0 = \frac{a}{Z} = \frac{h^2}{\mu e^2 Z} = \frac{0{,}529}{Z}\, 10^{-8}\ \mathrm{cm} \tag{51, 18}$$

liegt. Das ist genau *der Radius der ersten* Bohr*schen Bahn*, dessen Größe erstmals Bohr 1913 nach der alten Quantentheorie erhalten hatte.

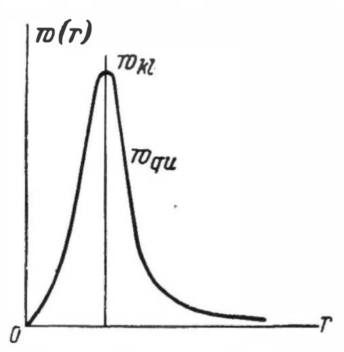


Abb. 30. Vergleich von $w_{kl}(r)$ und $w_{qu}(r)$ für den Zustand $n = 1$ ($l = m = 0$)

Da die niedrigste Bahn nach der Bohrschen Theorie eine Kreisbahn ist, so ist nach dieser Theorie die Wahrscheinlichkeit, das Elektron im Zustand $n = 1$ zu finden, nur auf einer Kugel mit dem Halbmesser $r = r_0$ von Null verschieden.

Nach der neuen Quantenmechanik ist sie aber im ganzen Raum von Null verschieden. Auf Abb. 30 werden die Wahrscheinlichkeiten nach der alten (w_{kl}) und der neuen Theorie (w_{qu}) für den Zustand $n = 1$ des Wasserstoffatoms einander gegenübergestellt. Die angeführte Übereinstimmung zwischen w_{kl} und w_{qu} wird auch für andere Zustände beobachtet. Sie ist bei weitem nicht vollständig, was schon daraus zu ersehen ist, daß im niedrigsten Zustand der Drehimpuls in der Quantenmechanik $m_l^2 = 0$ ($l = 0$) ist, während er nach der alten Theorie im gleichen Zustand $m_l^2 = h^2$ ist. Trotz ihrer Unvollkommenheit macht diese Übereinstimmung das Bild der Wahrscheinlichkeitsverteilung doch anschaulicher und weist auf den Zusammenhang zwischen der Quantenmechanik und klassischen Mechanik hin, der ja tatsächlich besteht (vgl. Kap. VI).

Wir wenden uns nun der Winkelverteilung zu. Integrieren wir (51, 11) über r von 0 bis ∞, so erhalten wir die Wahrscheinlichkeit $w_{lm}(\vartheta, \varphi)\, d\Omega$ dafür,

daß sich das Elektron in irgendeinem Raumwinkel $d\Omega$ in der Richtung (ϑ, φ) aufhalten wird (siehe Abb. 28). Infolge der Normierung der Funktionen R_{nl} ergibt sich

$$w_{lm}(\vartheta, \varphi)\, d\Omega = |\, Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2\, d\Omega. \tag{51, 19}$$

Aus der Form der Funktion $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ geht hervor, daß die Wahrscheinlichkeit nicht vom Winkel φ abhängt und gleich

$$w_{lm}(\vartheta)\, d\Omega = N_{lm}^2 [P_l^{|m|} (\cos\vartheta)]^2\, d\Omega\,^{1)} \tag{51, 20}$$

ist. Folglich besitzt die Winkelverteilung die Symmetrie eines Rotationskörpers mit jener Achse, auf die der Drehimpuls projiziert wurde (bei uns ist das die z-Achse).

Auf Abb. 31 haben wir die Wahrscheinlichkeiten w_{lm} für die verschiedenen Werte von l und m eingezeichnet. Dabei wurde ein Polarkoordinatensystem ϑ, w_{lm} gewählt, bei dem die Größe w_{lm} auf dem Radiusvektor abgetragen wird. Zum Vergleich sind die entsprechenden Bohrschen Bahnen angegeben. Bei $l = 0$, $m = 0$ ist die Wahrscheinlichkeit

$$w_{00}(\vartheta) = [P_0^0]^2 = \frac{1}{4\pi} \tag{51, 21}$$

vom Winkel unabhängig, und wir haben daher Kugelsymmetrie. Der Zustand, in dem der Drehimpuls gleich Null ist ($l = 0$), wird *s-Zustand* und der zugehörige Term *s-Term* genannt. Der *s-Zustand* ist somit durch Kugelsymmetrie gekennzeichnet. Es gibt keine ihm entsprechenden Bohrschen Bahnen. Dieser Umstand stellte eine der Schwierigkeiten der Bohrschen Theorie dar, da dem optischen *s-Term* Zustände mit $l = 1$ ($m = 0, \pm 1$) zugeordnet werden mußten, obwohl der Versuch eindeutig bewies, daß das Elektron im *s-Term* kein mechanisches (und magnetisches) Bahnmoment besitzt.

Der Zustand mit $l = 1$ ($m = 0, \pm 1$) heißt *p-Zustand* und der entsprechende Term *p-Term*. Die Wahrscheinlichkeit ist in diesem Fall durch die Funktionen $P_1^1(\cos\vartheta)$ und $P_1^0(\cos\vartheta)$ bestimmt. Setzen wir die Werte dieser Funktionen aus (25, 16) ein, so erhalten wir

$$w_{1,\pm 1}(\vartheta) = \frac{3}{8\pi} \sin^2\vartheta, \tag{51, 22}$$

$$w_{1,0}(\vartheta) = \frac{3}{4\pi} \cos^2\vartheta. \tag{51, 22'}$$

In Abb. 31 sind nun die Wahrscheinlichkeiten $w_{1,\pm 1}$, $w_{1,0}$ sowie die entsprechenden Bahnen der Bohrschen Theorie dargestellt. Aus den Zeichnungen ist ersichtlich, daß, wenn z. B. im Falle $m = \pm 1$ nach der Bohrschen Theorie die Wahrscheinlichkeit, das Elektron zu finden, nur in der Bahn-

[1]) N_{lm} ist der Normierungsfaktor. Vgl. Anhang V.

ebene $\left(\vartheta = \frac{\pi}{2}\right)$ von Null verschieden ist, sie in der Quantenmechanik auch für andere Werte des Winkels ϑ nicht Null wird (auf Kegeln mit ϑ = const). Die Übereinstimmung besteht darin, daß das Wahrscheinlichkeitsmaximum

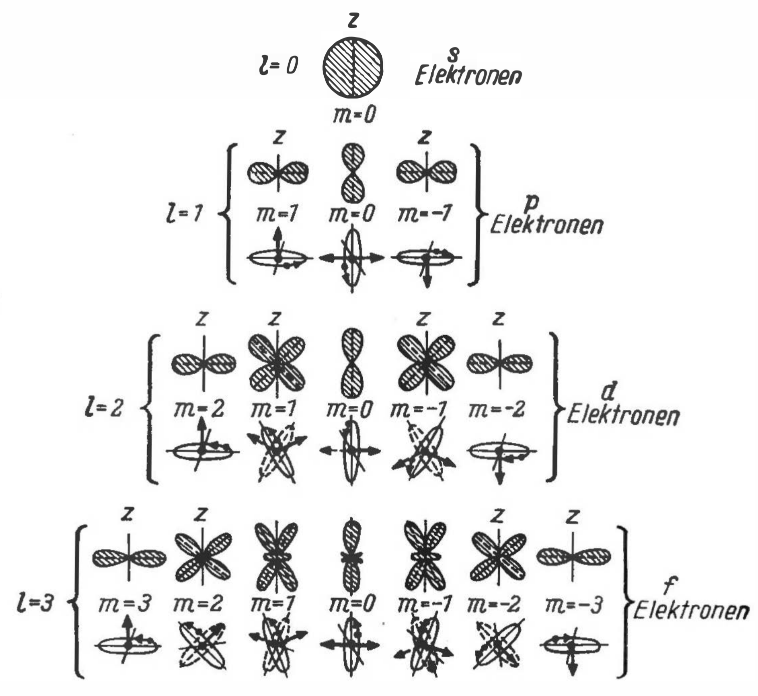


Abb. 31. Die Winkelverteilung der Elektronen w_{lm} (ϑ) für die *s*-, *p*-, *d*- und *f*-Zustände

bei $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ liegt. Eine ähnliche Übereinstimmung ist auch für $m = 0$ vorhanden (Maximum bei $\vartheta = 0$).

Der Zustand mit $l = 2$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2$) wird *d-Zustand* genannt und der Term *d-Term*. Abb. 31 bringt auch die Wahrscheinlichkeit w_{21} für $l = 2$, $m = 1$. Aus der Formel für Kugelfunktionen (25, 16) erhält man leicht

$$w_{2,1}(\vartheta) = N_{21}^2 \, [P_2^1(\cos\vartheta)]^2 = \frac{15}{8\pi} \sin^2\vartheta \cos^2\vartheta . \qquad (51, 23)$$

Bei $l = 2$ und $m = 1$ haben wir eine Gesamtheit Bohrscher Bahnen, deren Normalen mit der z-Achse einen Kegel mit dem Öffnungswinkel von 60° bilden. Auf einem Kegel mit der Öffnung von 60° liegt auch das Wahrscheinlichkeitsmaximum nach der Bohrschen Theorie. Nach der Quantenmechanik liegt dieses Maximum bei einem Winkel von 45°.

Die Form der Wahrscheinlichkeiten $w_{lm}(\vartheta)$ (Abb. 31) ermöglicht uns eine Vorstellung von der Form des Atoms bei den verschiedenen Zuständen. Diese Form wird durch den Wert der Bahnquantenzahl l bestimmt, während die magnetische Quantenzahl m offenbar die Orientierung des Atoms im Raum festlegt.

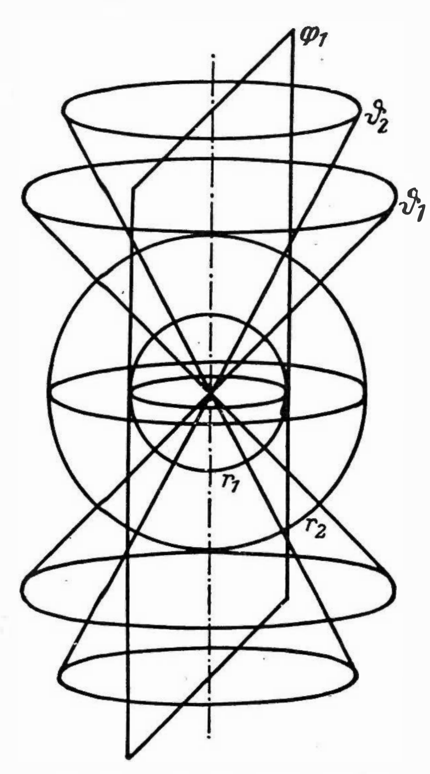


Abb. 32. Die Knotenflächen des Realteils der Funktion $\psi_{mln}(r, \vartheta, \varphi)$: $n_r = n - l - 1$ Kugeloberflächen, $l - |m|$ Kegelflächen und $|m|$ Ebenen

Aus den angeführten Ausdrücken für die Wahrscheinlichkeiten $w_{lm}(\vartheta)$ ist zu ersehen, daß die Funktion P_l^m bei $l = 0$ keine, bei $l = 1$ und $m = 0$ eine Knotenfläche $\left(\text{die Fläche } \vartheta = \frac{\pi}{2}\right)$ und bei $l = 2$ und $m = 1$ wiederum eine Knotenfläche $\left(\text{die Fläche } \vartheta = \frac{\pi}{2}\right)$ aufweist. Die Gleichung

$$P_l^m(\cos\vartheta) = 0$$

hat als Lösungen im ganzen $l - |m|$ reelle Wurzeln $\vartheta_1, \vartheta_2, \ldots, \vartheta_{l-|m|}$. Diese Winkel sind die Öffnungswinkel der Kegel (ϑ = const), die die Knotenflächen bilden. Der vom Winkel φ abhängige Teil der Wellenfunktion ψ_{nlm}, das ist $e^{im\varphi}$, besitzt keine Knoten, aber sein Realteil $\cos m\varphi$ oder Imaginärteil $i \sin m\varphi$ besitzt m Knoten: $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_m$. Sie bilden Knotenflächen im Raum, die durch die Polarachse gehen.

In Abb. 32 ist die Schar der Knotenflächen der Funktion ψ_{nlm} dargestellt, die aus Kugeln (Knoten der Funktion R_{nl}), Kegeln (Knoten der Funktion P_l^m) und Ebenen (Knoten der Funktion $\cos m\varphi$ oder $\sin m\varphi$) besteht. Die Zahl der Kugeln ist gleich n_r, der Kegel gleich $l - |m|$ und der Ebenen gleich $|m|$. Insgesamt sind $n_r + l - |m| + |m| = n_r + l = n - 1$ Knotenflächen vorhanden. Wir haben also erneut ein Beispiel zu dem allgemeinen Satz, der in der Anmerkung auf S. 165 erwähnt wurde.

Die in Abb. 32 angeführten Knotenflächen werden durch die gleiche Geometrie charakterisiert, wie die Knotenflächen einer schwingenden Kugel. Daher besitzen die Funktionen $\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$ Ähnlichkeit mit denen, die Kugelschwingungen darstellen, genauso wie die Eigenfunktionen $\psi_n(x)$ des Oszillators Ähnlichkeit mit den die Saitenschwingungen darstellenden Funktionen haben.

§ 52. Die Bewegung des Elektrons in einwertigen Atomen

Es gibt eine Anzahl von Atomen mit einem Valenzelektron. Das sind die Atome der Alkalimetalle Li, Na, K, ... Wir werden sie als *wasserstoffähnlich* bezeichnen. Diese Atome besitzen eine Gruppe innerer Elektronen. Das äußere, das Valenzelektron, bewegt sich im Feld des Kerns und im Feld dieser inneren Elektronen.

Genaugenommen haben wir es hier mit einem Mehrelektronenproblem zu tun. Aber die angeführten Atome weisen eine Besonderheit auf, die es gestattet, die Aufgabe näherungsweise auf die Bewegung eines Elektrons im Feld von Zentralkräften zurückzuführen. Es handelt sich hier darum, daß nach Entfernen des Valenzelektrons aus einem solchen Atom die verbleibenden Elektronen eine Elektronenhülle bilden, wie sie für die Edelgase charakteristisch ist. Li^+ z. B. besitzt eine Elektronenhülle, die der des He-Atoms analog ist. Sowohl Experiment wie Theorie zeigen, daß die Elektronenhülle eines Edelgases ein sehr stabiles System bildet, das Kugelsymmetrie aufweist und durch äußere Einwirkungen wenig verändert wird. Man kann daher angenähert so vorgehen, daß man das äußere Valenzelektron als ohne Einfluß auf die Innenelektronen betrachtet und somit seine Bewegung als eine solche im Feld des Kerns und der Innenelektronen auffaßt.

Wegen der kugelsymmetrischen Verteilung der Innenelektronen wird das von ihnen geschaffene Feld ein Zentralfeld sein.[1]) Wir suchen die potentielle Energie $U(r)$ des äußeren Valenzelektrons im Feld des Atomkerns und der Innenelektronen. Bezeichnen wir das Potential dieses Feldes mit $V(r)$, dann ist

$$U(r) = -e\,V(r). \tag{52, 1}$$

Es sei ferner $\varrho(r)$ die mittlere elektrische Ladungsdichte, die von den Innenelektronen herrührt.[2]) Dann ist die gesamte innerhalb einer Kugel vom Halbmesser r eingeschlossene Elektronenladung gleich

$$-eN(r) = 4\pi \int_0^r \varrho(r)\, r^2 dr. \tag{52, 2}$$

Berücksichtigen wir noch die Kernladung $+eZ$, so können wir die Gesamtladung innerhalb der untersuchten Kugel wie folgt darstellen:

$$eZ^*(r) = e[Z - N(r)], \tag{52, 3}$$

---

[1]) Wir betonen noch einmal, daß das nur angenähert richtig ist, da in Wirklichkeit durch das Außenelektron die innere Elektronenhülle polarisiert wird.

[2]) Die Wahrscheinlichkeit $\varrho(r)$ läßt sich mit den Methoden der Quantenmechanik berechnen. So handelt es sich bei Li^+ um die Bewegung zweier Elektronen im Kernfeld. Es ist die gleiche Aufgabe wie im Fall des He-Atoms. Diese wird im § 121 behandelt. Außerdem kann $\varrho(r)$ auch experimentell gemessen werden (s. § 79).

worin Z^* die *effektive Kernzahl* im Abstand r bezeichnet. Daraus erhalten wir nach dem GAUSSschen Satz für das Feld

$$\mathfrak{E}_r = \frac{eZ^*(r)}{r^2} \tag{52, 4}$$

und für das Potential

$$V(r) = -e\int\limits_{\infty}^{r} \frac{Z^*(r)}{r^2}\,dr. \tag{52, 5}$$

Aus (52, 3) folgt, daß die Wirkung der Elektronenhülle auf eine *Abschirmung* des Kernfeldes $\frac{eZ}{r^2}$ hinausläuft, wobei diese Abschirmwirkung für verschiedene Abstände vom Kern verschieden sein wird. In der Nähe des Kerns wird sein Feld nicht abgeschirmt.

Bei $r \to 0$ ist nämlich

$$\lim_{r\to 0} \frac{e\,N(r)}{r^2} = -4\pi\varrho(0)\lim_{r\to 0}\frac{1}{r^2}\int\limits_0^r r^2\,dr.$$

Daher ist in diesem Bereich

$$\mathfrak{E}_r = \frac{eZ}{r^2}$$

und das Potential

$$V(r) = \frac{eZ}{r} + \text{const.} \tag{52, 6}$$

In den Bereichen mit $r \gg a$, wobei a der Radius der Elektronenhülle ist, gilt dagegen

$$N(r)_{r\gg a} = N,$$

worin N die Gesamtzahl der Elektronen in der Hülle ist. Wir bekommen

$$\mathfrak{E}_r = \frac{e(Z-N)}{r^2},$$

und das Potential wird

$$V(r) = \frac{e(Z-N)}{r}, \tag{52, 7}$$

was dem Potential eines Kerns entspricht, dessen Ladung um die Ladung der Elektronenhülle vermindert ist.

Oft wird in einer noch gröberen Näherung die Abhängigkeit der effektiven Zahl $Z^*(r)$ von r ignoriert und für

$$Z^* = Z - N(r_0) \tag{52, 8}$$

ein beliebiger, möglichst gut passender Wert gesetzt. Aber eine solche Näherung ist sehr grob und führt zu keinen guten Ergebnissen.[1] Die von uns erhaltene potentielle Energie $U(r) = -e\,V(r)$ des Valenzelektrons eines wasserstoffähnlichen Atoms gehört zur Klasse der im § 50 untersuchten (Pol der Ordnung r^{-1}). Da $N < Z$, haben wir es mit Anziehung zu tun. Daraus folgt, daß das Energiespektrum eines wasserstoffähnlichen Atoms aus einem kontinuierlichen Spektrum ($E > 0$), das dem ionisierten Atom entspricht, und einem diskreten Spektrum ($E < 0$), das die Gesamtheit der Energieniveaus des Atoms bildet, bestehen wird.

Wir werden uns nicht mit der Auflösung der Radialgleichung (49, 5) für diese Form der potentiellen Energie befassen. Sie läßt sich nur durch numerische Integration lösen. Wir beschränken uns auf die Anführung der Ergebnisse.

Der wesentlichste Umstand liegt darin, daß die Energie E in diesem Falle nicht nur von der Hauptquantenzahl n, sondern auch von der radialen Quantenzahl n_r abhängt. Das ist leicht einzusehen. Die Gleichung (49, 5) für die Funktionen R, aus denen die Energieniveaus E_n ermittelt werden, enthält auch die Nebenquantenzahl l. Daher wird E ganz allgemein von l abhängen. Außerdem hängt der Wert von E von der Nummer der Eigenfunktion der Gleichung (49, 5) ab, d.h. von der radialen Quantenzahl n_r. Im allgemeinen Fall werden also die Eigenwerte von E von zwei Quantenzahlen n_r und l abhängen, bzw. man kann sagen, da $n = n_r + l + 1$ ist, sie hängen von n und l ab.

Die vollständige Numerierung der Niveaus und der Eigenfunktionen lautet daher:

$$\left.\begin{aligned} &\psi_{n\,lm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r)\, Y_{lm}, \quad && l = 0, 1, 2, \ldots, n-1, \\ & && m = 0, \pm 1, \ldots, \pm l, \\ &E = E_{nl}, && n = 1, 2, 3, \ldots, \end{aligned}\right\} \qquad (52, 9)$$

und nicht gleich E_n wie im Fall des COULOMBfeldes. Daß die Energie im COULOMBfeld nur von n abhängt, ist eine besondere Eigentümlichkeit dieses Feldes, die begründet werden kann.[2] Im Fall des COULOMBfeldes treten die Zahlen n_r und l in den Ausdruck für die Energie als Summe ein: $n = n_r + l + 1$.

Im COULOMBfeld tritt also, wie bereits bemerkt wurde, eine Entartung (die „l"-Entartung) ein, die darin besteht, daß die Energie bei gegebener Hauptquantenzahl n nicht von der Größe des Drehimpulses (l) abhängt. Im allgemeinen Fall des Zentralfeldes $U(r)$ ist diese „l"-Entartung aufgehoben, d.h., die Terme mit der gleichen Hauptquantenzahl n, aber mit verschiedenen Nebenquantenzahlen l, fallen nicht zusammen. In Abb. 33 sind die Niveaus für das einwertige Kaliumatom angegeben. Man sieht, daß z. B. der Hauptzahl $n = 2$ zwei Niveaus angehören: $l = 0$ (s-Term) und $l = 1$ (p-Term).

---

[1]) Natürlich hängt die Anwendbarkeit eines bestimmten Näherungsverfahrens auch noch von der gewünschten Genauigkeit ab.

[2]) Siehe FOCK, W. A.: Dokl. Akad. Nauk (1935) 2, 169.

Beim Wasserstoff fallen diese beiden Niveaus zusammen (wenn man von relativistischen Effekten absieht).

Was die magnetische Quantenzahl m betrifft, so bestimmt sie, wie bereits im § 49 erläutert wurde, die Orientierung des Atoms im Raum. Die Energie des Atoms kann (bei Abwesenheit äußerer Felder) von ihr nicht abhängen.

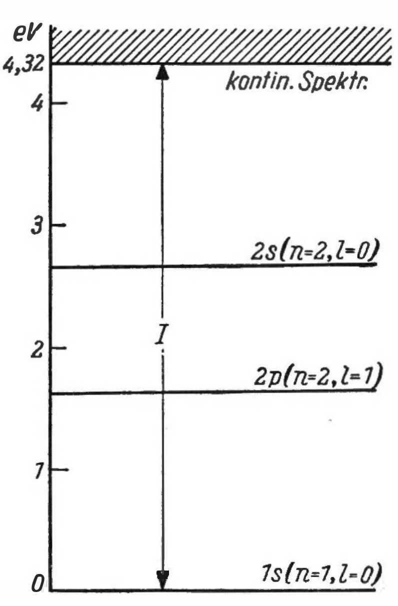


Abb. 33. Die Aufhebung der „l"-Entartung in einwertigen Atomen. Angeführt sind die drei ersten Niveaus des Kaliumatoms. Die Niveaus $2p$ und $2s$, die beim Wasserstoff zusammenfallen, sind im Kalium getrennt

§ 53. Die Ströme in Atomen. Das Magneton

Wir berechnen nun die Dichte des elektrischen Stroms, der im Atom fließt, wenn das Elektron sich im stationären Zustand mit einem bestimmten Wert für die Drehimpulskomponente $m_z = \hbar m$ befindet. Die Wellenfunktion eines solchen Zustands ist

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) P_l^{|m|}(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi} N_{lm}. \qquad (53,\,1)$$

Nach der Formel (29, 11) wird die Dichte des elektrischen Stroms im Zustand ψ_{nlm} durch die Formel

$$\mathfrak{J} = -\frac{ieh}{2\mu}\{\psi_{nlm} \nabla \psi^*_{nlm} - \psi^*_{nlm} \nabla \psi_{nlm}\} \qquad (53,\,2)$$

ausgedrückt (wir setzen vor e das Minuszeichen, da wir als Elektronenladung $-e$ annehmen, $e = 4{,}778 \cdot 10^{-10}$ cgs-Einheiten). Der Vektor $\mathfrak{J}$ läßt sich bequem in Polarkoordinaten r, ϑ, φ darstellen. Dazu bemerken wir, daß im Polarkoordinatensystem die Komponenten des Nablaoperators $\frac{\partial}{\partial r}$, $\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \vartheta}$, $\frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi}$ sind. Dementsprechend sind die Komponenten des Vektors $\mathfrak{J}$ (in Richtung des Radius, des Meridians und der Breite)

$$J_r = -\frac{ihe}{2\mu}\left\{\psi_{nlm}\frac{\partial\psi^*_{nlm}}{\partial r} - \psi^*_{nlm}\frac{\partial\psi_{nlm}}{\partial r}\right\} = 0, \qquad (53,\,3)$$

$$J_\vartheta = -\frac{ihe}{2\mu r}\left\{\psi_{nlm}\frac{\partial\psi^*_{nlm}}{\partial\vartheta} - \psi^*_{nlm}\frac{\partial\psi_{nlm}}{\partial\vartheta}\right\} = 0, \qquad (53,\,4)$$

$$J_\varphi = -\frac{ihe}{2\mu r\sin\vartheta}\left\{\psi_{nlm}\frac{\partial\psi^*_{nlm}}{\partial\varphi} - \psi^*_{nlm}\frac{\partial\psi_{nlm}}{\partial\varphi}\right\} = -\frac{ehm}{\mu r\sin\vartheta}|\psi_{nlm}|^2. \qquad (53,\,5)$$

Die beiden ersten Resultate erhält man sofort, wenn man daran denkt, daß $P_l^{|m|}$ bzw. R_{nl} reelle Funktionen der Variablen ϑ bzw. r sind. Das letzte Resultat folgt daraus, daß ψ_{nlm} proportional $e^{im\varphi}$ ist. In stationären Zuständen ist also die Komponente des Stroms in Richtung Radius und Meridian gleich Null (was auch aus geometrischen Überlegungen hervorgeht: Wäre z. B. $J_r \neq 0$, würden die Ladungen entweder auseinanderfließen oder sich sammeln), und der Strom fließt die Breitenkreise entlang (Abb. 34). Diese Strömung entspricht dem mittleren Strom in der klassischen Mechanik für eine Gesamtheit von Bahnen, die den gleichen Gesamtdrehimpuls m^2 und die gleiche Drehimpulskomponente m_z in Richtung der z-Achse besitzen.

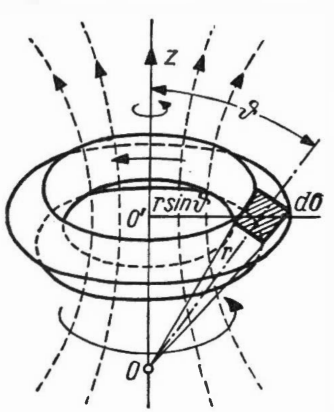


Abb. 34. Ströme im Atom bei gegebenem Drehimpuls m^2 und seiner z-Komponente m_z

Gestützt auf die Formel (53, 5) für die Stromdichte, läßt sich jetzt leicht das magnetische Moment $\mathfrak{M}_z$ des Atoms finden. Die Stromstärke dI des Stromes, der die in die Meridianebene gerichtete Fläche $d\sigma$ durchfließt (Abb. 34), ist

$$dI = J_\varphi \, d\sigma. \tag{53, 6}$$

Das durch diesen Strom geschaffene magnetische Moment ist

$$d\mathfrak{M}_z = \frac{dIS}{c} = \frac{J_\varphi \, S \, d\sigma}{c}, \tag{53, 7}$$

worin S die vom Strom dI umflossene Fläche ist. Sie ist gleich $\pi r^2 \sin^2\vartheta$ (siehe Abb. 34). Daher ist

$$d\mathfrak{M}_z = \frac{\pi r^2 \sin^2 \vartheta}{c} J_\varphi \, d\sigma$$

$$= -\frac{\pi r^2 \sin^2 \vartheta}{c} \cdot \frac{ehm}{\mu r \sin \vartheta} |\psi_{nlm}|^2 \, d\sigma. \tag{53, 8}$$

Um das gesamte Moment $\mathfrak{M}_z$ zu erhalten, muß über alle Stromröhren addiert werden. Dann erhalten wir

$$\mathfrak{M}_z = -\frac{ehm}{2\mu c} \int 2\pi r \sin \vartheta \, d\sigma \, |\psi_{nlm}|^2 . \tag{53, 9}$$

Nun ist $2\pi r \sin\vartheta \, d\sigma$ das Volumen einer Röhre. Da die Größe $|\psi_{nlm}|^2$ innerhalb der Röhre konstant ist, ist das Integral in (53, 9) nichts weiter als das Integral von $|\psi_{nlm}|^2$ über das ganze Volumen. Dieses Integral ist infolge der Normierung gleich 1; folglich erhält die Komponente des magnetischen Momentes auf die z-Achse den Wert

$$\mathfrak{M}_z = -\frac{ehm}{2\mu c} = -\mathfrak{M}_B m, \tag{53, 10}$$

worin

$$\mathfrak{M}_B = \frac{eh}{2\mu c} = 9 \cdot 10^{-21} \text{ cgs-Einheiten} \tag{53, 11}$$

beträgt, d.h., es besitzt einen Quantenwert *gleich einer ganzen Zahl von* Bohr*schen Magnetonen* $\mathfrak{M}_B$ (siehe § 3). Das Minuszeichen ist durch die negative Ladung des Elektrons bedingt.

Die durchgeführte Berechnung zeigt somit, daß in Zuständen mit $m_z \neq 0$ im Atom ein elektrischer Strom fließt. Dieser Strom ruft das magnetische Moment (53, 10) hervor, so daß das Atom als Ganzes einen magnetischen Dipol darstellt. Das Verhältnis der Komponente $\mathfrak{M}_z$ des magnetischen Moments zur Komponente m_z des mechanischen Moments ist

$$\frac{M_z}{m_z} = -\frac{e}{2\mu c} \tag{53, 12}$$

und stimmt genau mit dem Verhältnis dieser Größen nach der klassischen Theorie für die Ladung $-e$ mit der Masse μ, die sich in einer geschlossenen Bahn bewegt, überein.[1]) Wir bemerken, daß die z-Achse hier durch keine Raumrichtung ausgezeichnet wurde. Daher gilt das gleiche Verhältnis auch für die Komponenten von $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{m}$ in jeder beliebigen Richtung. (53, 12) muß so aufgefaßt werden, daß das Verhältnis des Vektors des magnetischen Moments $\mathfrak{M}$ zum Vektor des mechanischen Moments $\mathfrak{m}$ gleich $-\frac{e}{2\mu c}$ ist.

§ 54. Die Energieniveaus eines zweiatomigen Moleküls

Wir wenden uns nun einem durch zwei Atome A und B mit den Massen m_A und m_B gebildeten Molekül zu. Die potentielle Energie wäre als Funktion des Atomabstands r gleich $V(r)$. Diese Energie besitzt die in Abb. 35 gezeigte Form. Wir beschränken uns auf die Untersuchung der relativen Bewegung der Atome A und B. Aus der klassischen Mechanik ist bekannt, daß die relative Bewegung zweier Teilchen mit der Wechselwirkungsenergie $U(r)$ als Bewegung eines materiellen Punktes mit der durch die folgende Gleichung bestimmten Masse

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \tag{54, 1}$$

im Feld der Zentralkraft $U(r)$ erfolgt. Die gesamte Translationsbewegung geschieht als freie Bewegung eines materiellen Punktes mit der Masse $m_A + m_B$. Die gleiche Lage finden wir, wie im § 104 bewiesen werden wird, auch in der Quanten-

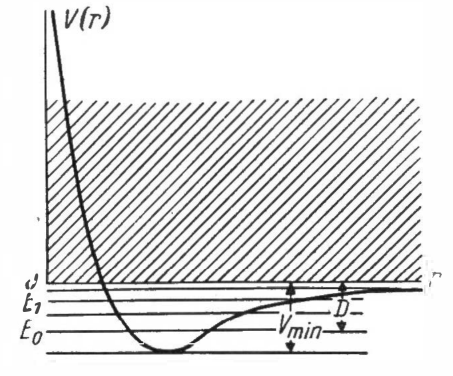


Abb. 35. Die potentielle Energie für die Atome eines zweiatomigen Moleküls und das Energiespektrum. (Für $E > 0$ ist das Spektrum kontinuierlich, bei $E < 0$ tritt ein Niveausystem $E_0, E_1, \ldots$ auf)

[1]) Siehe z.B.: [2], [56].

mechanik. Gestützt auf diesen Umstand, können wir den Operator der Gesamtenergie für die relative Bewegung der Atome A und B wie folgt schreiben:

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{T}_r + \frac{\boldsymbol{m}^2}{2\mu r^2} + U(r), \tag{54, 2}$$

worin r der Abstand zwischen den Atomen ist und die (in $\boldsymbol{m}^2$ enthaltenen) Winkel ϑ und φ die Richtung der Verbindungslinie zwischen A und B bestimmen.

Die SCHRÖDINGERgleichung für stationäre Zustände wird die gleiche sein wie (49, 2). Die Wellenfunktion kann wieder in der Form

$$\left.\begin{aligned} \psi(r, \vartheta, \varphi) &= R(r)\, Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \\ R &= \frac{u}{r} \end{aligned}\right\} \tag{54, 3}$$

angesetzt werden, wobei für u die Gleichung

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2} + \left[\frac{h^2 l\,(l+1)}{2\mu r^2} + U(r)\right] u = E u \tag{54, 4}$$

gilt. Das Glied $\frac{h^2 l\,(l+1)}{2\mu r^2}$ kann als zusätzliche potentielle Energie betrachtet werden, so daß die gesamte potentielle Energie der Radialbewegung die Gestalt

$$W_l(r) = U(r) + \frac{h^2 l\,(l+1)}{2\mu r^2} \tag{54, 5}$$

annimmt und die Gleichung (54, 4) in der Form

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2} + W_l(r)\, u = E u \tag{54, 4'}$$

geschrieben werden kann.

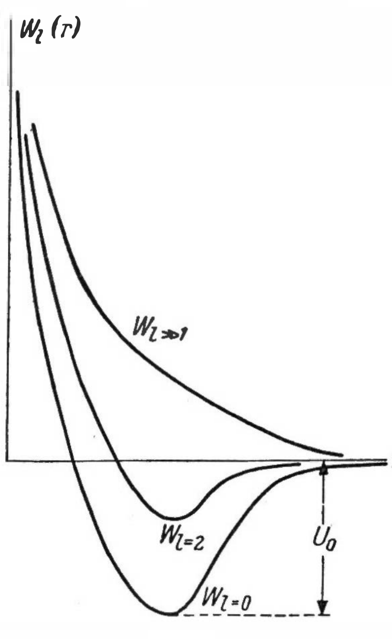


Abb. 36
Zusammenhang zwischen Schwingung und Rotation im zweiatomigen Molekül

Der Verlauf der Funktion $W_l(r)$ für verschiedene l ist in Abb. 36 dargestellt.

Bei fehlender Rotation ($l = 0$) wird $W_0(r) = U(r)$, und wir haben es mit dem im § 49 (Abb. 26) untersuchten Fall zu tun. Ist die Rotation nicht stark (l nicht groß), so unterscheidet sich $W_l(r)$ noch immer nicht sehr von $U(r)$. Die letztere Kurve wird nur ein wenig verzerrt. Ist aber l sehr groß, so zeigt $W_l(r)$ den in Abb. 36 gezeigten Verlauf (Fall $l \gg 1$). Wir wissen, daß das Molekül bei $l = 0$ für $E < 0$ ein diskretes Spektrum und für $E > 0$ ein kontinuierliches besitzt. Bei starker Rotation ist $W_l(r)$ überall positiv. Dann folgt aus dem im § 49 bewiesenen Satz, daß $E > 0$ und das Spektrum somit kontinuierlich wird. Das Molekül ist dann in die Atome A und B dissoziiert. Diese Dissoziation ist das Ergebnis der Zentrifugalkraft, die bei der Rotation des Moleküls herrscht.

Wir betrachten den Fall, daß die Rotation nicht stark ist und $W_l(r)$ sich somit wenig von $U(r)$ – wenigstens im Bereich des Minimums von $U(r)$ bei $(r = r_l)$ – unterscheidet. Wir entwickeln $W_l(r)$ nach Potenzen der Abweichung $r - r_l$ vom Gleichgewichtszustand. Der Gleichgewichtszustand r_l hängt von l ab und ermittelt sich aus dem Minimum von $W_l(r)$:

$$\frac{dW_l}{dr} = \frac{dU}{dr} - \frac{h^2 l(l+1)}{\mu r^3} = 0 . \tag{54, 6}$$

Daraus finden wir $r = r_l$. Ferner haben wir

$$W_l(r) = W_l(r_l) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2 W_l(r)}{dr^2}\right)_{rl}(r - r_l)^2 + \cdots, \tag{54, 7}$$

wobei

$$W_l(r_l) = U(r_l) + \frac{h^2 l(l+1)}{2\mu r_l^2}. \tag{54, 8}$$

Nun führen wir folgende Ausdrücke ein:

$$\left(\frac{d^2 W_l}{dr^2}\right)_{r = r_l} = \mu\,\omega_l^2, \quad \mu r_l^2 = I_l, \quad x = r - r_l. \tag{54, 9}$$

Wir setzen $W_l(r)$ aus (54, 7) in (54, 4) ein unter Benutzung der Ausdrücke (54, 9) und erhalten

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dx^2} + \left[U(r_l) + \frac{h^2 l(l+1)}{2I_l} + \frac{1}{2}\mu\,\omega_l^2 x^2\right]u = Eu. \tag{54, 5'}$$

Mit der Größe

$$E' = E - U(r_l) - \frac{h^2 l(l+1)}{2I_l} \tag{54, 10}$$

wird aus (54, 5')

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\,\omega_l^2 x^2 u = E'u. \tag{54, 5''}$$

Das ist die Gleichung (47, 3) für die stationären Zustände eines Oszillators mit der Eigenfrequenz ω_l. Nach (47, 10) sind seine Energie-Eigenwerte

$$E'_n = h\,\omega_l\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{54, 11}$$

und die Eigenfunktionen nach (47, 11)

$$u_n(x) = e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_n(\xi), \quad \xi = \frac{x}{x_0}. \tag{54, 12}$$

Unter Verwendung von (54, 10) finden wir die gesamte innere Energie des Moleküls als

$$E_{nl} = U(r_l) + h\,\omega_l\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{h^2 l(l+1)}{2I_l}, \tag{54, 13}$$

$$n = 0, 1, 2, \ldots, \quad l = 0, 1, 2, \ldots \tag{54, 13'}$$

und die Eigenfunktionen des Moleküls

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{r_l} u_n(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \tag{54, 14}$$

Diese Wellenfunktionen beschreiben die Rotation des Moleküls und seine Schwingungen. Die Molekularenergie E_{nl} erweist sich als Summe der Schwingungsenergie mit der Frequenz ω_l und der Rotationsenergie

$$E_l = \frac{h^2 l(l+1)}{2 I_l}. \tag{54, 15}$$

Berücksichtigen wir, daß $h^2 l(l+1)$ das Quadrat des Drehimpulses ist, so erkennen wir, daß *der Ausdruck für die Rotationsenergie des Moleküls in der Quantenmechanik der gleiche ist wie in der klassischen Mechanik*, da nach (54,9) I_l das Trägheitsmoment des Moleküls ist.[1] Die Formel (54, 15) zeigt, daß die Rotationsenergie gequantelt wird, wobei der Abstand zwischen benachbarten Energiestufen gleich

$$|\Delta E_l| = \frac{h^2}{I}(l+1) \text{ oder } \frac{h^2}{I} l \tag{54, 16}$$

ist (wenn man die geringere Abhängigkeit des Trägheitsmoments von l, d.h. die Verzerrung des Moleküls unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft vernachlässigt).

Die von uns erhaltenen Lösungen sind Näherungslösungen. Wir vernachlässigten die Anharmonizität der Schwingungen des Moleküls, indem wir die höheren Glieder in der Entwicklung von $W_l(r)$ nach Potenzen von $r - r_l$ fortließen. Das ist zulässig, wenn die Abweichungen $r - r_l$ klein sind, verglichen mit dem Abstand r_l (oder r_0) zwischen den Atomen. Aus der Theorie des Oszillators folgt für den Mittelwert $\overline{x^2} = \frac{h\left(n + \frac{1}{2}\right)}{\mu \omega_0}$. [Um sich davon zu überzeugen, genügt es, das Matrixelement x^2_{mn} unter Verwendung der Matrix x_{mn} (48, 8) zu berechnen]. Daher ist

$$\sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{\frac{h}{\mu \omega_0}} \sqrt{n + \frac{1}{2}},$$

und die Bedingung für die Gültigkeit unserer Näherung lautet

$$\frac{\sqrt{\overline{x^2}}}{r_0} \ll 1 \quad \text{oder} \quad \sqrt{\frac{h}{\mu \omega_0}} \sqrt{n + \frac{1}{2}} \ll r_0, \tag{54, 17}$$

d.h., die Näherung ist um so genauer, je größer die Masse der Molekülatome, die Schwingungsfrequenz ω_0 und der Atomabstand r_0 sind. Außerdem darf

[1]) Wir erinnern daran, daß in der klassischen Mechanik die Rotationsenergie gleich $\frac{\mathfrak{m}^2}{2I}$ ist.

das Schwingungsniveau nicht sehr hoch liegen (kleines n). Bei großen n und l treten Schwingungen und Rotation des Moleküls in enge Beziehungen, und unsere Näherung wird unbrauchbar. Bei kleinen n und l dagegen können wir die l-Abhängigkeit von r_l vernachlässigen und I_0 bzw. ω_0 für $l = 0$ an Stelle von I_l und ω_l setzen.

Die Größen I_0 und ω_0 sind gewöhnlich so, daß das Schwingungsquant $\hbar\omega_0$ weitaus größer ist als das Rotationsquant $\frac{\hbar^2}{2I}$. So ist z. B. für die Wasserstoffmoleküle

$$\hbar\omega_0 = 8{,}75 \cdot 10^{-13}\,\text{erg},$$

$$\frac{\hbar^2}{2I} = 1{,}15 \cdot 10^{-14}\,\text{erg}.$$

Infolgedessen besteht das Energiespektrum des Moleküls aus einem System von Schwingungsniveaus (verschiedene n) und Rotationsniveaus (verschiedene l). Letztere liegen sehr nahe beieinander. Das Schema des Energiespektrums eines Moleküls zeigt Abb. 37. Die gestrichelte Linie an der Grenze zum kontinuierlichen Spektrum ist $E = 0$ und entspricht der Energie des dissoziierten Moleküls. Dieser Wert der Energie kann für hinreichend große l bei beliebigem n erreicht werden.

Die Dissoziationsenergie D eines im Normalzustand ($n = l = 0$) befindlichen Moleküls ist, wie bereits im § 49 gezeigt wurde,

$$D = U_0 - \frac{\hbar\omega_0}{2}. \tag{54. 18}$$

Die wichtigsten Erscheinungen, bei denen die Quantelung der Molekularbewegung zutage tritt, sind die Molekülspektren. Die möglichen Energieniveaus des Elektrons im Molekül seien E_N. Dann ist die Gesamtenergie des Moleküls und seines Leuchtelektrons

$$E = E_N + \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2}{2I}\,l\,(l + 1) + \text{const.} \tag{54, 19}$$

Schreiben wir die Energie in dieser Form, so setzen wir voraus, daß die Kopplung zwischen den Elektronen- und Atombewegungen im Molekül gering ist, so daß die Energie angenähert als Summe der Energie des Elektrons und der Atome dargestellt werden kann. Immerhin besteht aber diese Koppelung, und selbst bei schwacher Koppelung wird die Zustandsänderung des Elektrons (der Übergang vom Niveau E_N zu einem anderen $E_{N'}$) von einer Zustandsänderung der Atome begleitet sein. Absorbiert daher das Molekül ein Lichtquant $\hbar\omega$, so *dient ein Teil dieser Energie zur Anregung des Elektrons, ein anderer aber zur Anregung der Atombewegung des Moleküls.* Umgekehrt kann das Quant mit der Frequenz ω nicht nur auf Kosten der Energie des Elektrons, sondern auch auf Kosten der Bewegungsenergie der Atome des Moleküls emittiert werden. Um daher die Frequenzen ω des vom Molekül emittierten und absorbierten Lichts zu erhalten, muß in der Bohrschen Frequenzbedingung

$$\hbar\omega = E' - E$$

unter E die Gesamtenergie des Moleküls verstanden werden. Setzen wir hier E aus (54, 19) ein, so erhalten wir

$$h\,\omega = E_{N'} - E_N + h\,\omega_0 (n' - n) + \frac{h^2}{2I}\,[l'(l' + 1) - l(l + 1)]. \qquad (54,20)$$

Bezeichnen wir die durch die Elektronenübergänge bedingte Frequenz $\frac{(E_{N'} - E_N)}{h}$ mit $\omega^0_{N'N}$, so können wir (54, 20) folgendermaßen schreiben:

$$\omega = \omega^0_{N'N} + \omega_0 (n' - n) + \frac{h}{2I}\left[\left(l' + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(l + \frac{1}{2}\right)^2\right]. \qquad (54, 21)$$

$\omega^0_{N'N}$ ist für gewöhnlich weitaus größer als ω_0 oder gar $\frac{h}{2I}$. Darum werden wir neben der dem reinen Elektronenübergang entsprechenden Spektrallinie (Frequenz $\omega^0_{N'N}$) bei der Beobachtung im Spektroskop noch eine Reihe sehr nahe liegender, fast zusammenfallender Linien feststellen.[1]) Ein solches Spektrum heißt *Bandenspektrum*. Es ist charakteristisch für zweiatomige Moleküle (die Atome besitzen ein Spektrum aus ziemlich weit voneinander entfernten Linien, die allerdings mitunter in eine geringe Anzahl benachbarter

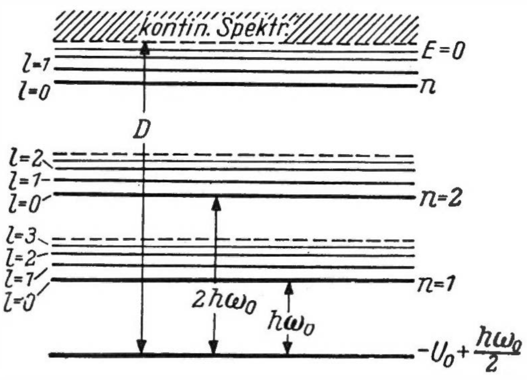


Abb. 37. Schema der Schwingungs- (n) und Rotationsniveaus (l) eines zweiatomigen Moleküls

Linien aufspalten). Die Bandenlinien sind durch Änderungen der Rotationsbewegungen der Moleküle verursacht. Daher werden diese Banden oft *Rotationsbanden* genannt. Außer den Linien, die durch Rotationsänderung (Änderung von l) bedingt sind, werden wir Linien erhalten, die durch Änderung der Schwingungsbewegung (der Zahl n) verursacht wird. Diese Linien werden oft *Schwingungsbanden* genannt.

Die Kompliziertheit der Molekülspektren ist dadurch bedingt, daß am Energieaustausch des Moleküls mit dem Licht im allgemeinen das ganze

[1]) Ob diese Linien zusammenfallen oder nicht, hängt natürlich von dem Auflösungsvermögen des Spektrographen ab.

Molekül teilnimmt. Nicht allein die Zustände des Leuchtelektrons, sondern auch die Schwingungs- und Rotationszustände des Moleküls erleiden Änderungen. Die Theorie der Molekülspektren bildet gegenwärtig ein weitgehend ausgearbeitetes, aber bei weitem noch nicht abgeschlossenes Gebiet der Atommechanik.[1])

Außer in den Molekülspektren äußert sich der Quantencharakter der Molekularbewegung noch in der spezifischen Wärme der zweiatomigen Gase. Nach der klassischen Theorie ist die auf einen Freiheitsgrad entfallende spezifische Energie eines Moleküls gleich $\frac{k}{2}$, worin k gleich $1{,}36 \cdot 10^{-16}$ erg/grad ist. Ein zweiatomiges Molekül besitzt insgesamt sechs Freiheitsgrade, seine spezifische Wärme müßte daher nach der klassischen Theorie konstant und gleich $\frac{7}{2}k$ sein.[2]) Das Experiment zeigt aber, daß die spezifische Wärme bei mittleren Temperaturen zwar konstant, aber gleich $\frac{5}{2}k$ ist und zu niedrigen Temperaturen hin auf $\frac{3}{2}k$ abfällt. Diese Tatsache wird durch die Quantentheorie vollständig geklärt.

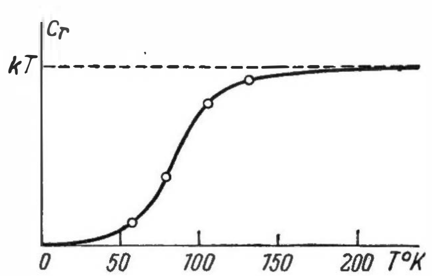


Abb. 38. Die auf die Freiheitsgrade der Rotation entfallende spezifische Wärme des H_2-Moleküls

Ist bei einer Temperatur T die Durchschnittsenergie $\frac{3}{2}kT$ der Translationsbewegung des Moleküls kleiner als $h\omega_0$, so werden keine Molekülschwingungen angeregt (genauer: sie werden selten angeregt). Das Molekül kann in diesem Falle als starr betrachtet und die Zahl seiner Freiheitsgrade nicht als 6, sondern als 5 angenommen werden. Man sagt, die Schwingung „friert ein". Die Temperatur des „Einfrierens" T_v geht offenbar aus der Ungleichung

$$\frac{3}{2}kT_v < h\omega_0 \tag{54, 22}$$

hervor. Für H_2 ist die „Einfrierungstemperatur" $T_v = 4300°$. Die Höhe von T_v erklärt es, warum bei normalen Temperaturen die spezifische Energie eines Moleküls zweiatomiger Gase gleich $\frac{5}{2}k$ ist.

Mit sinkender Temperatur tritt der Zeitpunkt ein, an dem die Translationsenergie kleiner wird als das „Rotationsquant" $\frac{h^2}{2I}$. Dann wird auch die

[1]) Über Moleküle siehe eingehender in [42, 33] sowie § 125 dieses Buches.

[2]) Ein Freiheitsgrad ist ein Freiheitsgrad der Schwingung. Auf ihn entfallen wegen der Gleichheit von kinetischer und potentieller Energie nicht $\frac{1}{2}k$, sondern $2 \cdot \frac{1}{2}k$.

Rotation nicht mehr angeregt und scheidet aus der Wärmebilanz aus. Die Rotation „friert ein". Die „Einfrierungstemperatur" T_r der Rotation ermittelt sich aus der Ungleichung

$$\frac{3}{2} kT_r < \frac{\hbar^2}{2I}. \tag{54, 23}$$

Für $T \ll T_r$ ist die spezifische Wärme der Rotation gleich Null. Es bleibt nur noch die spezifische Molekülenergie $\frac{3}{2} k$ der Translationsbewegung übrig.

Abb. 38 zeigt die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Molekülenergie c_r der Rotation. Wie man sieht, stimmen Theorie und Experiment überein. Die gestrichelte Linie gibt die spezifische Wärme nach der klassischen Theorie an. Bei niedrigen Temperaturen widerspricht die klassische Theorie der Erfahrung.[1])

§ 55. Die Bewegung des Elektrons in einem periodischen Feld

Zu den wichtigsten Fällen der Bewegung gehört die Bewegung des Elektrons in einem periodischen Potentialfeld $U(x, y, z)$. Besitzt dieses Feld die Periode a in der x-Richtung, b in der y-Richtung und c in der z-Richtung, so kann diese Eigenschaft der Periodizität durch die Gleichungen

$$U(x + a, y, z) = U(x, y, z), \tag{55, 1}$$

$$U(x, y + b, z) = U(x, y, z), \tag{55, 1'}$$

$$U(x, y, z + c) = U(x, y, z) \tag{55, 1''}$$

ausgedrückt werden. Ein solches periodisches Feld ist innerhalb idealer Kristalle verwirklicht, in denen die Atomkerne und damit die mittlere elektrische Ladung periodisch verteilt sind. Das Potential des elektrischen Feldes wird dabei auch eine periodische Funktion der Koordinaten y, x, z sein. Bringt man in einen solchen Kristall ein Elektron hinein. so wird es eine periodische potentielle Energie der Form (55, 1) besitzen.

Strenggenommen haben wir es in diesem Falle mit einem Mehrelektronenproblem zu tun. Der Ersatz dieses Problems durch das einfachere Problem der Bewegung eines Elektrons in einem äußeren Feld ist eine Näherung. Sie trifft voraussichtlich für große Geschwindigkeiten des zu untersuchenden Elektrons zu (und solange uns nichtelastische Stöße des Elektrons nicht interessieren). Was die Anwendung dieser Näherung auf die Elektronenbewegung im Kristall selbst betrifft, so ist diese Möglichkeit bisher noch nicht begründet, obwohl mit den Ergebnissen der Rechnungen zahlreiche Erscheinungen gedeutet werden können.

In Abb. 39 ist die potentielle Energie eines Elektrons in einem Kristall als Funktion von x dargestellt, wobei die x-Achse durch die Mittelpunkte der den Kristall bildenden Atome hindurchgeht. Die Atommittelpunkte liegen in

---

[1]) Näheres über die spezifische Wärme zweiatomiger Gase siehe [31] und auch [20].

den Punkten ... $-2a$, $-a$, 0, $+a$, $+2a$, ... In diesen Punkten besitzt U einen Pol erster Ordnung $\left(-\frac{e^2 z}{r}\right)$

Um über die möglichen Energieniveaus des Elektrons im periodischen Feld und über die Eigenfunktionen des Energieoperators einen Überblick zu gewinnen, muß die SCHRÖDINGERgleichung gelöst werden. Wir nehmen sie zuerst in der „x"-Darstellung. Diese Gleichung lautet

$$-\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2\psi + U\psi = E\psi, \qquad (55, 2)$$

worin μ die Masse des Elektrons und U die potentielle Energie bedeutet, die der Periodizitätsbedingung (55, 1) genügt. Da wir nur die wichtigsten Eigenschaften der Bewegung im periodischen Feld behandeln wollen, begnügen wir

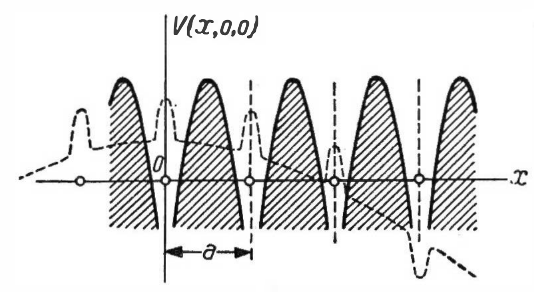


Abb. 39. Die Kurve der potentiellen Energie eines Elektrons in einem Kristall (als Funktion einer Koordinate x).
Die gestrichelte Linie stellt die Wellenfunktion (eine modulierte Welle) dar

uns mit einer einzigen Dimension. Dann haben wir an Stelle von (55, 1) und (55, 2)

$$U(x + a) = U(x), \qquad (55, 1''')$$

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\,\psi = E\psi. \qquad (55, 2')$$

Um diese Gleichung zu untersuchen, gehen wir zur „p"-Darstellung über. Wir setzen zu diesem Zweck

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(k)\frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}}\,dk, \quad k = k_x = \frac{p_x}{h}, \qquad (55, 3)$$

worin p_x der Impuls längs der x-Achse ist. Dementsprechend entwickeln wir die potentielle Energie U in eine FOURIERreihe:

$$U(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} U_n e^{-\frac{2\pi i n x}{a}}, \quad U_n = U^*_{-n}. \qquad (55, 4)$$

Die Koeffizienten U_n dieser Reihe sind nichts anderes als $U(x)$ in der „p"-Darstellung. Wir setzen nun (55, 3) und (55, 4) in (55, 2') ein:

$$\frac{h^2}{2\mu}\int_{-\infty}^{+\infty} k^2 c(k)\frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}}\,dk + \sum_{+\infty}^{-\infty} U_n \int_{-\infty}^{+\infty} c(k)\frac{e^{i\left(k-\frac{2\pi n}{a}\right)x}}{\sqrt{2\pi}}\,dk = E\int_{-\infty}^{+\infty} c(k)\frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}}\,dk. \quad (55,5)$$

Multiplizieren wir diese Gleichung mit $\frac{e^{-ik'x}}{\sqrt{2\pi}}$ und integrieren wir über x von $-\infty$ bis $+\infty$, so erhalten wir in den jeweiligen Integralen δ-Funktionen und daher

$$\left.\begin{aligned}\frac{h^2}{2\mu}\int_{-\infty}^{+\infty} k^2 c(k)\,\delta(k-k')\,dk + \sum_{-\infty}^{+\infty} U_n \int_{-\infty}^{+\infty} c(k)\,\delta\left(k-\frac{2\pi n}{a}-k'\right)dk \\ = E\int_{-\infty}^{+\infty} c(k)\,\delta(k-k')\,dk.\end{aligned}\right\} \quad (55, 5')$$

Führen wir schließlich die Integration über k aus und setzen wir k statt k', so erhalten wir

$$\frac{h^2}{2\mu}k^2 c(k) + \sum_{-\infty}^{+\infty} U_n c\left(k+\frac{2\pi n}{a}\right) = E c(k). \quad (55, 6)$$

Diese Gleichung ist nichts anderes als die Gleichung (55, 2,) in der „p"-Darstellung. Ihre Eigentümlichkeit besteht darin, daß sie nur jene $c(k)$ enthält, deren Argumente sich voneinander um $2\frac{\pi n}{a}$ $(n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$ unterscheiden.

Die Größen $c(k)$, $c\left(k+\frac{2\pi n}{a}\right)$ sind Unbekannte, die wir berechnen müssen. Sie sind miteinander durch Gleichungen der Form (55, 6) verknüpft, die man leicht erhält, wenn man in (55, 6) k durch $k+\frac{2\pi m}{a}$ ersetzt, worin m eine ganze Zahl ist. Bringen wir in (55, 6) das Glied mit E auf die linke Seite, so können wir mühelos die Gleichungen für alle miteinander verknüpften Funktionen $c\left(k+\frac{2\pi m}{a}\right)$ aufschreiben:

$$\left.\begin{aligned}&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &m=+1, \quad \left[\frac{h^2}{2\mu}\left(k+\frac{2\pi}{a}\right)^2 - E\right] c\left(k+\frac{2\pi}{a}\right) \\ &\qquad + \sum_{-\infty}^{+\infty} U_n c\left(k+\frac{2\pi}{a}+\frac{2\pi n}{a}\right) = 0, \\ &m=0, \quad \left[\frac{h^2}{2\mu}k^2 - E\right] c(k) + \\ &\qquad + \sum_{-\infty}^{+\infty} U_n c\left(k+\frac{2\pi n}{a}\right) = 0,\end{aligned}\right\} \quad (55, 7)$$

$$\left.\begin{array}{ll} m=-1, & \left[\frac{h^2}{2\mu}\left(k-\frac{2\pi}{a}\right)^2-E\right]c\left(k-\frac{2\pi}{a}\right) \\ & +\sum\limits_{-\infty}^{+\infty}U_n c\left(k-\frac{2\pi}{a}+\frac{2\pi n}{a}\right)=0, \\ \multicolumn{2}{l}{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{usw.}} \end{array}\right\} \qquad (55,7)$$

Das ist ein System homogener linearer Gleichungen für eine unendliche Anzahl Unbekannter $c\left(k+\frac{2\pi m}{a}\right)$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ Damit dieses System von Null verschiedene Lösungen besitzt, muß seine Determinante Δ gleich Null sein. Diese Determinante hängt von E und k (und allen Koeffizienten U_n) ab und ist im allgemeinen eine transzendente Funktion von E. Daher besitzt die Gleichung

$$\Delta(E, k) = 0 \qquad (55, 8)$$

eine unendliche Anzahl von Wurzeln $E = E_1, E_2, \ldots, E_j, \ldots$, deren jede eine Funktion der Wellenzahl k ist. Daraus folgt, daß das Energiespektrum eines sich in einem periodischen Feld bewegenden Teilchens aus einzelnen Bereichen

$$E = E_j(k), \quad j = 1, 2, 3, \ldots \qquad (55, 9)$$

besteht und in jedem die Energie eine Funktion der Wellenzahl k ist. Diese Bereiche heißen *Bänder der zulässigen Energie* oder kurz *Bänder*.

Wir werden beweisen, daß innerhalb jedes Bandes die Energie eine periodische Funktion der Wellenzahl k mit der Periode $\frac{2\pi}{a}$ ist. Zum Beweis ersetzen wir im Gleichungssystem (55, 7) k überall durch $k \pm \frac{2\pi}{a}$. Wie aus (55, 7) unmittelbar hervorgeht, bedeutet dieser Ersatz bloß eine Umordnung der Gleichungen (55, 7), d. h., das Gleichungssystem geht in sich selbst über. Daher bleiben auch die Wurzeln E_j ungeändert, so daß wir haben:

$$E_j\left(k \pm \frac{2\pi}{a}\right) = E_j(k). \qquad (55, 10)$$

Somit ist die Energie tatsächlich eine periodische Funktion von k und kann folglich durch eine FOURIERreihe dargestellt werden:

$$E_j(k) = \sum_{m=0}^{+\infty} E_{jm} \cos(mak), \qquad (55, 11)$$

worin die Koeffizienten E_{jm} nur von der Form der potentiellen Energie $U(x)$, d. h. von U_n abhängen.[1])

---

[1]) Wir haben hier nach den Kosinus entwickelt. Die allgemeine FOURIERreihe enthält sowohl Sinus wie Kosinus. Aber aus (55, 7) läßt sich leicht ersehen, daß der Ersatz von k durch $-k$ die Koeffizienten der Gleichung (55, 7) nicht ändert. Bei einer solchen Substitution gehen sie wieder in sich selbst über. Daher muß E eine gerade Funktion von k sein.

Abb. 40 bringt die typischen Kurven für $E_j(k)$ für die beiden ersten Bänder E_1 und E_2. In dem ersten Band ändert sich die Energie vom Minimalwert E_1' bis zum Maximalwert E_1'', in dem zweiten von E_2' bis E_2''. Das Energieintervall E zwischen E_1'' und E_2' wird nicht realisiert und bildet die *verbotene Zone*. Somit besteht das Spektrum aus Abschnitten eines kontinuierlichen Spektrums (aus Bändern) von E_1' bis E_1'', von E_2' bis E_2'' usw. In der Regel verengen sich die verbotenen Zonen mit zunehmender Bandnummer, bis die Bänder für große j in ein kontinuierliches Spektrum zusammenfließen.

Auch die allgemeine Form der Eigenfunktionen ist leicht zu erhalten. Jedem Eigenwert $E = E_j(k)$ entspricht eine bestimmte Lösung des Systems (55, 7). Zum gegebenen Wert von $E_j(k)$ gehört ein $c_j(k)$ mit dem gleichen oder

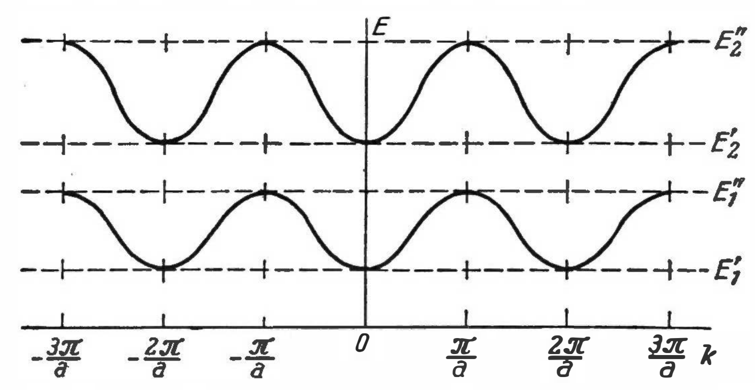


Abb. 40. Das Energiespektrum und die Energie als Funktion der Wellenzahl k für ein sich in einem periodischen Feld bewegendes Elektron

einem um ein ganzzahliges Vielfaches von $\frac{2\pi}{a}$ verschiedenen Wert von k. Wollen wir $c_j(k)$ als eine einzige Funktion aufschreiben, so können wir das mit Hilfe der δ-Funktion wie folgt tun:

$$c_{jk}(k') = c_j(k') \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta\left(k + \frac{2\pi n}{a} - k'\right). \qquad (55, 12)$$

Das ist die dem Eigenwert von $E_j(k)$ zugehörige und in der „p"-Darstellung $\left(\text{da } k' = \frac{p'}{h}\right)$ gegebene Lösung. Daraus erhalten wir ψ in der „x"-Darstellung:

$$\psi_{jk}(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} c_{jk}(k') \frac{e^{ik'x}}{\sqrt{2\pi}}\, dk' = \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_j(k')\, \delta\left(k + \frac{2\pi n}{a} - k'\right) \frac{e^{ik'x}}{\sqrt{2\pi}}\, dk'.$$

Führen wir die Integration über k' durch, so ergibt sich

$$\psi_{jk}(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_j\left(k + \frac{2\pi n}{a}\right) \frac{e^{i\left(k + \frac{2\pi n}{a}\right)x}}{\sqrt{2\pi}}. \qquad (55, 13)$$

Ziehen wir e^{ikx} vor das Summenzeichen, so bekommen wir

$$\psi_{jk}(x) = e^{ikx}\, u_{jk}(x), \tag{55, 14}$$

worin $u_{jk}(x)$ eine periodische Funktion von x mit der Periode a ist:

$$u_{jk}(x + a) = u_{jk}(x). \tag{55, 15}$$

In der Gleichung (55, 14) ist $\psi_{jk}(x)$ die Eigenfunktion des Energieoperators in der „x"-Darstellung, bezogen auf den Eigenwert $E_j(k)$, d. h. auf das j-Band, und die Wellenzahl gleich k. Sie stellt eine *ebene Welle* (e^{ikx}) dar, *die mit der Periode der potentiellen Energie moduliert ist.* In Abb. 39 ist der Realteil einer solchen Funktion dargestellt (gestrichelte Kurve). Die Punkte auf der x-Achse bezeichnen die Lage der Atomkerne [die Pole der Funktion $U(x)$]. In der Nähe dieser Punkte nähern sich die Funktionen $\psi_{jk}(x)$ denen für isolierte Atome.

Aus der Lösung von (55, 13) geht unmittelbar hervor, daß die Zustände mit einem bestimmten Energiewert $(\overline{\Delta E^2} = 0)$ (wie stets bei Vorhandensein eines Feldes) Zustände mit unbestimmtem Impulswert p sind. Und zwar sind im Zustand mit der Energie $E_j(k)$ die Impulswerte

$$p = h\left(k + \frac{2\pi n}{a}\right), \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{55, 16}$$

mit der Wahrscheinlichkeit

$$w(p_n) = \frac{1}{2\pi h}\left| c\left(k + \frac{2\pi n}{a}\right)\right|^2 \tag{55, 17}$$

für $p_n = h\left(k + \frac{2\pi n}{a}\right)$ möglich. Der Mittelwert $\bar{p}$ des Impulses ist im Zustand ψ_{jk} im allgemeinen nicht gleich Null.

Wir wollen jetzt einen Satz für die Bewegung einer Wellengruppe in einem periodischen Feld beweisen, ähnlich dem Satz von der Bewegung einer Wellengruppe bei fehlendem Feld (§ 7). Die Zeitabhängigkeit der Funktionen $\psi_{jk}(x)$ als Darstellung stationärer Zustände wird harmonisch mit der Frequenz $\omega = \frac{E_j(k)}{h}$ sein:

$$\psi_{jk}(x, t) = \psi_{jk}(x)\, e^{-i\frac{E_j(k)t}{h}}. \tag{55, 18}$$

Wir bilden aus diesen Zuständen eine Gruppe, wobei wir uns auf Funktionen beschränken, die einem bestimmten Band (j) angehören. Unter dieser Voraussetzung lassen wir den Index j ganz weg.

Nach der Definition einer Gruppe haben wir

$$\psi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} c(k)\, e^{i(kx - \omega t)}\, u_k(x) \cdot dk, \tag{55, 19}$$

worin Δk ein kleines Intervall ist. Wir setzen voraus:

$$k = k_0 + \delta, \quad \omega(k) = \omega(k_0) + \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 \delta + \cdots$$

und betrachten $c(k)$ und $u_k(x)$ als sich (im Bereich $k_0 \pm \Delta k$) langsam ändernde Funktionen von k. Dann erhalten wir an Stelle von (55, 19)

$$\psi(x, t) = c(k_0)\, u_{k_0}(x)\, e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \int_{-\Delta k}^{\Delta k} e^{i\left[x - \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t\right]\delta}\, d\delta. \qquad (55, 19')$$

Die vor dem Integralzeichen stehenden Faktoren sind schnell veränderliche Funktionen von x und t. Das Integral über δ dagegen ändert sich langsam, wenn Δk klein ist. Daher kann dieses Integral ebenso, wie wir das im § 7 taten, als Amplitude der Gruppe $\psi(x, t)$ angesehen werden.

Wenn wir die Überlegungen des § 7 wiederholen, so finden wir, daß das Amplitudenmaximum (das „Gruppenzentrum") sich mit einer Gruppengeschwindigkeit

$$v = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 = \frac{1}{h}\left(\frac{dE(k)}{dk}\right)_0 \qquad (55, 20)$$

fortbewegt. Daraus folgt für den mittleren Impuls der Gruppe

$$\bar{p}_0 = \mu v = \frac{\mu}{h}\left(\frac{dE}{dk}\right)_0. \qquad (55, 21)$$

Unter Verwendung des Ausdrucks für E aus (55, 11) können wir für den mittleren Impuls in einer Gruppe von Zuständen des j-Bandes bei $k_0 = k$ schreiben:

$$\bar{p} = -\frac{\mu a}{h} \sum_{m=1}^{\infty} E_{jm}\, m \sin(mak). \qquad (55, 22)$$

Daraus ist zu ersehen, daß der mittlere Impuls $\bar{p}$ an der Bandkante $\left(k = \pm\frac{\pi n}{a}\right)$ gleich Null ist. Man kann sich aus der Form der Funktionen $\psi_{jk}(x)$ in (55, 14) leicht unmittelbar davon überzeugen, daß man es in diesen Fällen mit stehenden *modulierten* Wellen zu tun hat. Für Werte $k \neq \frac{\pi n}{a}$ ist der mittlere Impuls im allgemeinen nicht Null. Folglich sind in einem periodischen Feld Zustände mit einer bestimmten Energie im allgemeinen solche, deren mittlerer Impuls nicht Null ist.

Beschränkt man sich in der Reihe (55, 11) auf die beiden ersten Glieder ($m = 0$ und $m = 1$), so erhält man

$$E_j(k) = E_{j0} + E_{j1} \cos(ka). \qquad (55, 11')$$

Im Bandmittelpunkt (bei $k = 0$, siehe Abb. 40) kann man (55, 11') nach Potenzen von k entwickeln und findet dann

$$E_j(k) = E_{j0} + E_{j1}\left(1 - \frac{k^2 a^2}{2} + \cdots\right). \qquad (55, 11'')$$

Für die freie Bewegung ist die Energie gleich

$$E_k = \mathrm{const} + \frac{h^2 k^2}{2\mu} \tag{55, 11'''}$$

(s. § 7). Daher kann (55, 11″) auf folgende Form gebracht werden:

$$E_j(k) = \mathrm{const} + \frac{h^2 k^2}{2\mu^*}, \tag{55, 23}$$

worin μ^* die sogenannte effektive Masse ist. Dabei gilt

$$\frac{1}{\mu^*} = -\frac{E_{j1} a^2}{h^2} = \frac{1}{h^2}\left(\frac{d^2 E_j(k)}{d k^2}\right)_{k=0}. \tag{55, 24}$$

Dementsprechend ist der Impuls

$$\bar{p} = \frac{\mu}{\mu^*} h k, \tag{55, 25}$$

d. h., er unterscheidet sich vom Impuls des freien Teilchens durch den Koeffizienten $\frac{\mu}{\mu^*}$. In ähnlicher Weise können wir die Energie auch an den Bändergrenzen $\left(k = \pm \frac{\pi}{a}\right)$ darstellen. Wir nehmen z. B. die Umgebung des Punktes $k = +\frac{\pi}{a}$ und setzen $k = \frac{\pi}{a} - \xi$. Dann ist

$$\cos(ak) = \cos(\pi - \xi a) = -\cos(\xi a).$$

In diesem Gebiet ist

$$E_j(k) = E_{j0} - E_{j1}\left(1 - \frac{\xi^2 a^2}{2} + \cdots\right);$$

d. h.,

$$E_j(k) = \mathrm{const} + \frac{h^2 \xi^2}{2\mu^{**}}, \quad \xi = \frac{\pi}{a} - k, \tag{55, 23'}$$

worin μ^{**} die effektive Masse an der Bandkante bedeutet. Aus (55, 24) folgt, daß

$$\mu^{**} = -\mu^*,$$

d. h., die effektiven Massen in der Bandmitte und an der Bandkante besitzen entgegengesetzte Vorzeichen.

Die in diesem Abschnitt bewiesenen Sätze haben hervorragende Bedeutung in der modernen Theorie der Metalle.[1]) Da wir nicht in der Lage sind, auf die Details dieser gegenwärtig sehr umfassenden Theorie einzugehen, beschränken wir uns auf ganz knappe Bemerkungen.[2]) Der Satz von der Bewegung einer

---

[1]) Wir müßten diese Sätze auf drei Dimensionen verallgemeinern. Aber diese Verallgemeinerung versteht sich von selbst: Sie läuft einfach auf eine Vergrößerung der Zahl der Variablen hinaus (x, y, z statt x und k_x, k_y, k_z statt k), und alle Sätze bleiben gültig.

[2]) Eingehend ist die moderne Metalltheorie dargestellt in [5].

Gruppe im periodischen Feld zeigt, daß sich das Elektron in einem periodischen Feld mit einem unveränderlichen mittleren Impuls bewegt, der im allgemeinen von Null verschieden ist (das wurde erstmals von BLOCH 1927 gezeigt). Daher kann der ohmsche Widerstand eines Metalls nur dadurch hervorgerufen sein, daß das wirkliche Metall kein Medium mit einem idealen periodischen Feld darstellt. Die Abweichung von der strengen Periodizität des Feldes führt zu einer Dispersion der Elektronenwellen [$\psi_{jk}(x)$] und zur Änderung des mittleren Impulses $\overline{p}_{jk}$ des Elektrons, wodurch der ohmsche Widerstand hervorgerufen wird. Diese Abweichungen von der Periodizität sind durch zwei Ursachen bedingt: 1. durch die Wärmeschwingungen der Metallatome und 2. dadurch, daß fremdartige Einschlüsse im Kristall vorhanden sind. Bei Abkühlung verringert sich die Amplitude der Atomschwingungen und damit auch die Dispersion der Elektronenwellen, und es fällt somit der Wert des Widerstandes. In einem sauber hergestellten Kristall kann die zweite Ursache nur eine geringe Rolle spielen, daher wird der Widerstand des Metalls bei fallender Temperatur Null (oder sehr klein) werden.[1] Nach der klassischen Theorie hätte er steigen müssen („Einfrieren des Elektronengases").

Die auf Grund dieser qualitativen Vorstellung aufgebaute quantitative Theorie des ohmschen Widerstandes der Metalle führt zu guten Übereinstimmungen mit den Experimenten (siehe Fußnote 2 auf S. 213).

Wir wollen hier noch einen interessanten Umstand vermerken. Obwohl die Versuche TOLMANS zweifellos feststellten, daß die Leitfähigkeit der Metalle durch die Elektronenbewegung bedingt ist, stellte es sich heraus, daß bei einigen Metallen das Vorzeichen des HALLeffekts so war, als wäre die Leitfähigkeit durch positiv geladene Teilchen verursacht. Diese Anomalie läßt sich vom Standpunkt der Quantenmechanik erklären. Man kann zeigen, daß bei einer metallischen Leitfähigkeit, verursacht durch Elektronen an der Bandkante, diese sich so verhalten, als wären keine Elektronen, sondern positiv geladene Teilchen vorhanden.

Wir stellen uns vor, auf ein an der Bandkante befindliches Elektron wirkt ein elektrisches Feld $\mathfrak{E}$. Die auf das Elektron wirkende Kraft ist gleich $e\mathfrak{E}$. Diese Kraft hat eine Änderung des mittleren Impulses zur Folge, die nach dem EHRENFESTschen Satz

$$\frac{dp}{dt} = e\,|\mathfrak{E}|$$

ist.

Nach (55, 21) erhalten wir

$$\frac{d\overline{p}}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\mu}{h}\frac{dE}{dk}\right) = \frac{\mu}{h}\frac{d^2E}{dk^2}\frac{dk}{dt}.$$

[1]) Dabei meinen wir nicht die „Supraleitfähigkeit", die einen scharfen, sprunghaften Abfall des Widerstandes mancher Metalle bis auf Null zeigt und bisher keine genügende theoretische Erklärung erhalten hat.

Andererseits ist die in einer Sekunde vom Feld geleistete Arbeit

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dE}{dk}\frac{dk}{dt} = e\,|\mathfrak{E}|\,v = e\,|\mathfrak{E}|\,\frac{1}{h}\frac{dE}{dk}.$$

Daraus folgt

$$\frac{dk}{dt} = \frac{e\,|\mathfrak{E}|}{h}.$$

Berücksichtigen wir, daß nach (55, 23′) gilt:

$$\frac{d^2E}{dk^2} = \frac{d^2E}{d\xi^2} = \frac{h^2}{\mu^{**}},$$

so erhalten wir

$$\frac{d\bar{p}}{dt} = e\,|\mathfrak{E}|\,\frac{\mu}{\mu^{**}} \tag{55, 26}$$

In der Regel ist μ^* positiv. (Das sieht man schon daran, daß mit Verringerung des periodischen Feldes $[U \to 0]$, d. h. beim Übergang zur freien Bewegung, $\mu^* \to \mu$ wird.) Aber aus (55, 25) folgt, daß $\mu^{**} = -\mu^* < 0$.

Folglich bewegt sich nach (55, 26) ein an der Bandkante befindliches Elektron so, als ob es eine Ladung

$$e' = e\,\frac{\mu}{\mu^{**}}$$

mit zu e entgegengesetztem Vorzeichen hätte $\left(\text{da } \frac{\mu}{\mu^{**}} < 0\right)$.

IX. Die Bewegung einer geladenen Partikel in einem elektromagnetischen Feld

§ 56. Das allgemeine elektromagnetische Feld

Wir untersuchen jetzt die Bewegung von Teilchen mit der Ladung e und der Masse μ in einem beliebigen elektromagnetischen Feld. Die elektrische Feldstärke sei $\mathfrak{E}$, die magnetische $\mathfrak{H}$. Wir drücken diese Feldstärken durch das skalare Potential V und das Vektorpotential $\mathfrak{A}$ aus:

$$\mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} - \nabla V \qquad (56, 1)$$

$$\mathfrak{H} = \operatorname{rot} \mathfrak{A}. \qquad (56, 2)$$

Der HAMILTONoperator für diesen Fall ist im § 27 angeführt und gleich (27, 9):

$$H = \frac{1}{2\mu}\mathfrak{p}^2 - \frac{e}{\mu c}(\mathfrak{A}\mathfrak{p}) + \frac{ihe}{2\mu c}\operatorname{div}\mathfrak{A} + \frac{e^2}{2\mu c^2}\mathfrak{A}^2 + eV + U, \qquad (56, 3)$$

worin U die Kräftefunktion ist. Sie wird dann hinzugefügt, wenn außer den elektromagnetischen Kräften noch andere wirksam sind.

Wir werden jetzt nicht nach stationären Zuständen suchen, da solche in einem allgemeinen elektromagnetischen Feld nicht immer existieren. Wir wollen lediglich die Bewegungsgleichungen aufstellen und werden aus ihnen einige allgemeine Schlußfolgerungen ziehen.

Bei der Aufstellung der Bewegungsgleichungen können wir uns auf die im § 32 behandelte allgemeine Theorie stützen. Nach (32, 2) und (32, 2′) läuft die Frage auf die Berechnung der POISSONklammern für die Koordinaten x, y, z und die Impulse p_x, p_y, p_z hinaus, wobei unter dem HAMILTONoperator H der Operator (56, 3) zu verstehen ist.[1])

Wir berechnen zuerst den Operator der Geschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$, $\left(\frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt}\right.$ lassen sich dann analog ermitteln). Wir haben

$$\frac{dx}{dt} = [H, x] = \frac{1}{2\mu}[p^2, x] - \frac{e}{\mu c}[\mathfrak{A}\mathfrak{p}, x]. \qquad (56, 4)$$

[1]) Die weitere Berechnung ist analog der im Anhang VI behandelten klassischen Berechnung.

Die erste Klammer haben wir bereits berechnet (32, 5), sie ist gleich $\frac{p_x}{\mu}$ [siehe (32, 5, 6, 7, 8)]. Für die zweite haben wir

$$\left.\begin{aligned}[\mathfrak{A}\mathfrak{p}, x] &= [A_x p_x, x] = \frac{1}{ih}(x A_x p_x - A_x p_x x) \\ &= \frac{1}{ih}[x A_x p_x - A_x (x p_x - ih)] = A_x.\end{aligned}\right\} \quad (56, 5)$$

Folglich ist

$$\left.\begin{aligned}&\frac{dx}{dt} = [H, x] = \frac{1}{\mu}\left(p_x - \frac{e}{c}A_x\right); \quad \frac{dy}{dt} = [H, y] = \frac{1}{\mu}\left(p_y - \frac{e}{c}A_y\right); \\ &\frac{dz}{dt} = [H, z] = \frac{1}{\mu}\left(p_z - \frac{e}{c}A_z\right).\end{aligned}\right\} (56, 6)$$

Diese Operatorengleichungen stimmen genau mit der zweiten Gruppe der klassischen Hamiltonschen Gleichungen überein (siehe Anhang VI, Formel 10′), wenn man $\mathfrak{p}$ als Größe und nicht als Operator auffaßt.

Die erste Gruppe dieser Gleichungen wird auf einem etwas komplizierteren Weg gewonnen. Wir berechnen

$$\left.\begin{aligned}\frac{dp_x}{dt} = [H, p_x] = &-\frac{e}{\mu c}[\mathfrak{A}\mathfrak{p}, p_x] + \frac{ihe}{2\mu c}[\operatorname{div}\mathfrak{A}, p_x] + \\ &+ \frac{e^2}{2\mu c^2}[A^2, p_x] + [eV + U, p_x].\end{aligned}\right\} (56, 7)$$

Nun berechnen wir alle diese Klammern, indem wir bei der letzten beginnen:

$$\left.\begin{aligned}&[eV + U, p_x] = -e\frac{\partial V}{dx} - \frac{\partial U}{\partial x}, \\ &\frac{e^2}{2\mu c^2}[A^2, p_x] = -\frac{e^2}{2\mu c^2}\frac{\partial A^2}{\partial x} \\ &\qquad = -\frac{e^2}{\mu c^2}\left(A_x\frac{\partial A_x}{\partial x} + A_y\frac{\partial A_y}{\partial x} + A_z\frac{\partial A_z}{\partial x}\right), \\ &\frac{ihe}{2\mu c}[\operatorname{div}\mathfrak{A}, p_x] = -\frac{ihe}{2\mu c}\frac{\partial \operatorname{div}\mathfrak{A}}{\partial x} \\ &\qquad = -\frac{ihe}{2\mu c}\left(\frac{\partial^2 A_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A_y}{\partial y\,\partial x} + \frac{\partial^2 A_z}{\partial z\,\partial x}\right), \\ &-\frac{e}{\mu c}[\mathfrak{A}\mathfrak{p}, p_x] = \frac{e}{\mu c}\left(\frac{\partial A_x}{\partial x}p_x + \frac{\partial A_y}{\partial x}p_y + \frac{\partial A_z}{\partial x}p_z\right).\end{aligned}\right\} (56, 8)$$

Folglich ist

$$\left.\begin{aligned}\frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x} - e\frac{\partial V}{\partial x} + \frac{e}{\mu c}\left\{\frac{\partial A_x}{\partial x}\left(p_x - \frac{e}{c}A_x\right)\right. \\ \left. + \frac{\partial A_y}{\partial x}\left(p_y - \frac{e}{c}A_y\right) + \frac{\partial A_z}{\partial x}\left(p_z - \frac{e}{c}A_z\right)\right\} - \frac{ihe}{2\mu c}\frac{\partial \operatorname{div}\mathfrak{A}}{\partial x}.\end{aligned}\right\} \tag{56, 9}$$

Um den Differentialquotienten nicht des verallgemeinerten, sondern des gewöhnlichen Impulses zu erhalten, der nach (56, 6)

$$\mu\frac{dx}{dt} = p_x - \frac{e}{c}A_x \tag{56, 10}$$

ist, muß man von (56, 9) $\frac{e}{c}\frac{dA_x}{dt}$ subtrahieren. Zu diesem Zweck berechnen wir $\frac{e}{c}\frac{dA_x}{dt}$. Wir haben

$$\frac{e}{c}\frac{dA_x}{dt} = \frac{e}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{e}{c}[H, A_x]. \tag{56, 11}$$

Setzen wir hier H aus (56, 3) ein, so finden wir

$$\frac{e}{c}[H, A_x] = \frac{e}{2\mu c}[p^2, A_x] - \frac{e^2}{\mu c^2}[\mathfrak{A}\mathfrak{p}, A_x]. \tag{56, 12}$$

Nun rechnen wir diese Klammern aus:

$$[p^2, A_x] = 2\left(\frac{\partial A_x}{\partial x}p_x + \frac{\partial A_x}{\partial y}p_y + \frac{\partial A_x}{\partial z}p_z\right) - ih\nabla^2 A_x, \tag{56, 13}$$

$$[\mathfrak{A}\mathfrak{p}, A_x] = A_x\frac{\partial A_x}{\partial x} + A_y\frac{\partial A_x}{\partial y} + A_z\frac{\partial A_x}{\partial z}. \tag{56, 14}$$

Daraus erhalten wir

$$\left.\begin{aligned}\frac{e}{c}\frac{dA_x}{dt} = \frac{e}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{e}{\mu c}\left\{\frac{\partial A_x}{dx}\left(p_x - \frac{e}{c}A_x\right) + \frac{\partial A_x}{\partial y}\left(p_y - \frac{e}{c}A_y\right)\right. \\ \left. + \frac{\partial A_x}{\partial z}\left(p_z - \frac{e}{c}A_z\right)\right\} - \frac{ihe}{2\mu c}\nabla^2 A_x.\end{aligned}\right\} \tag{56, 15}$$

Subtrahieren wir jetzt $\frac{e}{c}\frac{dA_x}{dt}$ (56, 15) von $\frac{dp_x}{dt}$ (56, 9), so finden wir

$$\left.\begin{aligned}\frac{d}{dt}\left(p_x - \frac{e}{c}A_x\right) = -\frac{\partial U}{\partial x} - e\left(\frac{1}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{\partial V}{\partial x}\right) + \\ + \frac{e}{\mu c}\left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y}\right)\left(p_y - \frac{e}{c}A_y\right) - \frac{e}{\mu c}\left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x}\right) \\ \times \left(p_z - \frac{e}{c}A_z\right) + \frac{ihe}{2\mu c}\left(\nabla^2 A_x - \frac{\partial \operatorname{div}\mathfrak{A}}{\partial x}\right).\end{aligned}\right\} \tag{56, 16}$$

Nun ist

$$-\frac{1}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t} - \frac{\partial V}{\partial x} = E_x, \quad \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} = H_z, \quad \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} = H_y$$

$$\nabla^2 A_x - \frac{\partial \operatorname{div} \mathfrak{A}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial A_x}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial A_z}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial_z}\right) = -\operatorname{rot}_x \mathfrak{H}.$$

Berücksichtigen wir noch (56, 10), so erhalten wir aus (56, 16):

$$\mu \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial x} + eE_x + \frac{e}{c}\left\{H_z \frac{dy}{dt} - H_y \frac{dz}{dt}\right\} - \frac{ihe}{2\mu c}\operatorname{rot}_x \mathfrak{H}. \quad (56, 17)$$

Die Geschwindigkeitsoperatoren $\frac{dy}{dt}$ und $\frac{dz}{dt}$ sind mit dem Feld $\mathfrak{H}$ nicht vertauschbar (wenn es nicht homogen ist). Es ist daher besser, (56, 17) symmetrisch zu machen:

$$H_z \frac{dy}{dt} = \frac{1}{\mu} H_z \left(p_y - \frac{e}{c} A_y\right) = \frac{1}{\mu}\left(p_y - \frac{e}{c} A_y\right) H_z + \frac{ih}{\mu}\frac{\partial H_z}{\partial y},$$

$$H_y \frac{dz}{dt} = \frac{1}{\mu} H_y \left(p_z - \frac{e}{c} A_z\right) = \frac{1}{\mu}\left(p_z - \frac{e}{c} A_z\right) H_y + \frac{ih}{\mu}\frac{\partial H_y}{\partial z}.$$

Daraus folgt, daß

$$H_z \frac{dy}{dt} - H_y \frac{dz}{dt} = \frac{1}{2}\left\{H_z \frac{dy}{dt} + \frac{dy}{dt} H_z - H_y \frac{dz}{dt} - \frac{dz}{dt} H_y\right\} + \frac{ih}{2\mu}\operatorname{rot}_x \mathfrak{H}. \quad (56, 18)$$

Setzen wir (56, 18) in (56, 17) ein, so bekommen wir

$$\mu \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial x} + eE_x + \frac{e}{2c}\left\{H_z \frac{dy}{dt} + \frac{dy}{dt} H_z - H_y \frac{dz}{dt} - \frac{dz}{dt} H_y\right\}. \quad (56, 19)$$

Der Ausdruck

$$F_x = eE_x + \frac{e}{2c}\left\{\left(H_z \frac{dy}{dt} + \frac{dy}{dt} H_z\right) - \left(H_y \frac{dz}{dt} + \frac{dz}{dt} H_y\right)\right\} \quad (56, 20)$$

ist *als der Operator der* LORENTZ*kraft zu betrachten, die im Feld* $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ *auf das Teilchen mit der Ladung e wirkt.* Der klassische Ausdruck für die LORENTZkraft hat die Form

$$F_x = eE_x + \frac{e}{c}\left\{H_z \frac{dy}{dt} - H_y \frac{dz}{dt}\right\}.$$

Die beiden anderen Gleichungen für die y- und z-Komponenten ergeben sich durch zyklische Vertauschung von x, y, z.

Gehen wir von der Operatorengleichung (56, 19) zur Gleichung für die Mittelwerte über, wozu wir (56, 19) von links mit $\psi^*(x, y, z, t)$ und von rechts

mit $\psi(x, y, z, t)$ multiplizieren und über den ganzen Raum integrieren, so erhalten wir den EHRENFESTschen Satz für die Bewegung im elektromagnetischen Feld:

$$\mu \frac{d^2\bar{x}}{dt^2} = -\overline{\frac{\partial U}{\partial x}} + e\bar{E}_x + \frac{e}{2c}\left\{\overline{\left(H_z\frac{dy}{dt} + \frac{dy}{dt}H_z\right)} - \overline{\left(H_y\frac{dz}{dt} + \frac{dz}{dt}H_y\right)}\right\}. \quad (56, 21)$$

Diese Gleichung ist analog der klassischen NEWTONschen Gleichung

$$\mu \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{\partial U}{dx} + eE_x + \frac{e}{c}\left\{H_z\frac{dy}{dt} - H_y\frac{dz}{dt}\right\}. \quad (56, 21')$$

Wir untersuchen nun den Spezialfall der Bewegung in einem homogenen elektrischen und magnetischen Feld. In diesem Falle sind $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ nicht von den Koordinaten abhängig und sind daher mit den Operatoren $\frac{dx}{dt}$, $\frac{dy}{dt}$ und $\frac{dz}{dt}$ vertauschbar. Daher erhalten wir an Stelle von (56, 21) für homogene Felder

$$\mu \frac{d^2\bar{x}}{dt^2} = eE_x + \frac{e}{c}\left\{H_z\frac{d\bar{y}}{dt} - Hy\frac{d\bar{z}}{dt}\right\}; \quad (56, 22)$$

$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ sind die Koordinaten des Mittelpunkts des Wellenpakets.

Ein Vergleich mit (56, 21') zeigt, daß sich der Mittelpunkt des Wellenpakets im homogenen elektromagnetischen Feld nach den Gesetzen der klassischen Mechanik wie ein Teilchen mit der Ladung e und der Masse μ bewegt.

Bei fehlendem Magnetfeld erhalten wir an Stelle von (56, 22)

$$\mu \frac{d^2\bar{x}}{dt^2} = eE_x, \quad \bar{x} = \frac{eE_x}{\mu} t^2 + \bar{v}_0 t + \bar{x}_0, \quad (56, 23)$$

d. h., der Mittelpunkt des Wellenpakets bewegt sich gleichförmig beschleunigt. Wir bemerken, daß es in einem homogenen elektrischen Feld keine stationären Lösungen gibt (die entsprechenden Wellenfunktionen werden bezüglich der Feldrichtung E_x bei $x = \pm\infty$ unendlich). Denn nach (56, 23) muß das Zentrum des Wellenpakets für $t = \infty$ im Unendlichen liegen: Das Feld „bläst" die Teilchen in die Richtung fallenden Potentials.

In einem Magnetfeld existieren stationäre Lösungen (siehe § 57). Sie existieren auch bei gleichzeitigem Bestehen eines elektrischen und eines magnetischen Feldes, aber nur, wenn die Felder senkrecht zueinander verlaufen.

Wenn man an Stelle von $\mathfrak{A}$ und V neue Potentiale, $\mathfrak{A}'$ und V', einführt, die mit den früheren durch die Formeln

$$\mathfrak{A}' = \mathfrak{A} + \nabla f, \quad (56, 24)$$

$$V = V - \frac{1}{c}\frac{\partial f}{\partial t} \quad (56, 25)$$

verbunden sind und worin f eine beliebige Funktion der Koordinaten und der Zeit bedeutet, so folgt aus (56, 1) und (56, 2), daß die Potentiale $\mathfrak{A}'$ und V' das gleiche Feld wie $\mathfrak{A}$ und V beschreiben. Denn es gilt

$$\mathfrak{E}' = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}'}{\partial t} - \nabla V' = \mathfrak{E} - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\nabla f + \frac{1}{c}\nabla\frac{\partial f}{\partial t} = \mathfrak{E},$$

$$\mathfrak{H}' = \operatorname{rot}\mathfrak{A}' = \mathfrak{H} + \operatorname{rot}(\nabla f) = \mathfrak{H}.$$

Für die Potentiale $\mathfrak{A}$, V besteht also noch wegen der Transformation (56, 24) (56, 25) eine gewisse Willkür. Nun sind aber diese Potentiale in dem HAMILTONoperator H enthalten. Es könnte daher scheinen, als hingen die physikalischen Schlüsse von der Willkür bei der Wahl von $\mathfrak{A}$ und V ab. Die physikalischen Schlüsse hängen aber lediglich vom Feld $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ und nicht von den Potentialen $\mathfrak{A}$, V ab. So enthält z. B. die Bewegungsgleichung (56, 21) nur die Feldstärken und nicht die Potentiale. Das ist ein Beispiel, das die Richtigkeit der angeführten Behauptung belegt.

Wir überlassen es dem Leser, durch direkte Substitution zu zeigen, daß man bei gefundener Lösung der SCHRÖDINGERgleichung

$$ih\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi, \tag{56, 26}$$

worin H der HAMILTONoperator (56, 3) ist, die Lösung ψ' der SCHRÖDINGERgleichung

$$ih\frac{\partial\psi'}{\partial t} = H'\psi', \tag{56, 26}$$

worin H' sich von H durch Ersetzen von $\mathfrak{A}$ und V durch $\mathfrak{A}'$ und V' nach den Formeln (56, 24) und (56, 25) unterscheidet, aus ψ nach der Formel

$$\psi' = \psi e^{\frac{ie}{hc}f} \tag{56, 27}$$

erhält. Da f eine reelle Funktion ist, so ist

$$|\psi'|^2 = |\psi|^2, \tag{56, 28}$$

$$\mathfrak{J}' = \frac{ih}{2\mu}\{\psi'\nabla\psi'^* - \psi'^*\nabla\psi'\} - \frac{e}{\mu c}\mathfrak{A}'|\psi'|^2 = \frac{ih}{2\mu}\{\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi\} - \frac{e}{\mu c}\mathfrak{A}|\psi|^2 = \mathfrak{J} \tag{56, 29}$$

$$\left(\text{da } \nabla\psi' = e^{\frac{ie}{hc}f}\,\nabla\psi + \frac{ie}{hc}\psi'\nabla f\right).$$

Das heißt, die Wahrscheinlichkeit für den Ort des Teilchens und die Stromdichte bleiben bei der Transformation der Potentiale nach (56, 24) und (56, 25), die das elektromagnetische Feld unverändert läßt, ebenfalls unverändert. In ähnlicher Weise bleiben auch die anderen physikalischen Größen die gleichen.

Diese Eigenschaft der SCHRÖDINGERgleichung heißt *Eichinvarianz.*[1])

---

[1]) Die gleiche Eigenschaft besitzen die klassischen HAMILTONschen Gleichungen (siehe Anhang VI).

§ 57. Die Bewegung eines geladenen freien Teilchens in einem homogenen Magnetfeld

Wir legen die z-Achse in Richtung des Magnetfelds. Dann sind die Feldkomponenten $H_x = H_y = 0$, $H_z = H$.

Das Vektorpotential $\mathfrak{A}$ wählen wir in der Form

$$A_x = -Hy, \quad A_y = A_z = 0. \tag{57, 1}$$

Wir erhalten dann aus der folgenden Gleichung (57, 2) das erforderliche Feld (was auch die Wahl von $\mathfrak{A}$ rechtfertigt):

$$H_x = 0, \quad H_y = 0, \quad H_z = -\frac{\partial A_x}{\partial y} = H. \tag{57, 2}$$

Andere Felder setzen wir nicht voraus ($U = 0$, $V = 0$), daher lautet nach (56, 3) die SCHRÖDINGERgleichung für stationäre Zustände

$$-\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2\psi - \frac{ihe}{\mu c} H y \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{e^2}{2\mu c^2} H^2 y^2 \psi = E\psi. \tag{57, 3}$$

In dieser Gleichung können wir die Variablen sofort separieren, wenn wir

$$\psi(x, y, z) = e^{i(\alpha x + \beta z)}\varphi(y) \tag{57, 4}$$

setzen, worin α und β beliebige Konstanten sind.

Setzen wir (57, 4) in (57, 3) ein, so finden wir die Gleichung für die Funktion $\varphi(y)$:

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{d^2\varphi}{dy^2} + \frac{eh\alpha}{\mu c} H y \varphi + \frac{e^2 H^2}{2\mu c^2} y^2 \varphi = \left[E - \frac{h^2\alpha^2}{2\mu} - \frac{h^2\beta^2}{2\mu}\right]\varphi. \tag{57, 5}$$

Diese Gleichung läßt sich leicht auf die Oszillatorgleichung zurückführen. Dazu setzen wir

$$y = y' - \frac{h\alpha c}{eH}, \tag{57, 6}$$

$$\omega_0 = \frac{eH}{\mu c}, \tag{57, 6'}$$

$$\varepsilon = E - \frac{h^2\beta^2}{2\mu}. \tag{57, 6''}$$

Dann erhalten wir nach einfachen Umformungen an Stelle der vorhergehenden Gleichung folgende:

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{d^2\varphi}{dy'^2} + \frac{\mu\omega_0^2}{2} y'^2 \varphi = \varepsilon\varphi. \tag{57, 7}$$

Das ist aber die Gleichung für den Oszillator mit der Masse μ und der Frequenz ω_0 [siehe (47, 3)].

Daraus können wir auf Grund der bekannten Lösungen für den Oszillator sofort die Lösungen hinschreiben, die wir brauchen:

$$\varphi_n(y') = e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi)\,, \qquad (57,\,8)$$

$$\xi = \sqrt{\frac{\mu\,\omega_0}{h}}\, y' = \sqrt{\frac{\mu\,\omega_0}{h}}\left(y + \frac{h\alpha c}{eH}\right), \qquad (57,\,9)$$

$$\varepsilon = h\,\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0,\,1,\,2,\,\ldots \qquad (57,\,10)$$

Folglich sind die Eigenfunktionen des Teilchens im Feld

$$\psi_{n\alpha\beta}(x,\,y,\,z) = e^{i(\alpha x + \beta z)} e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi)\,, \qquad (57,\,11)$$

und die Energieniveaus werden durch die Formel

$$E_n(\beta) = \frac{e h H}{\mu c}\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{h^2\beta^2}{2\mu} \qquad (57,\,12)$$

bestimmt, worin $n = 0, 1, 2, \ldots$

Das letzte Glied ist nichts anderes als die kinetische Energie der Bewegung längs der z-Achse (längs des Feldes), der erste Teil aber

$$E_n(0) = \frac{e h H}{\mu c}\left(n + \frac{1}{2}\right) \qquad (57,\,12')$$

stellt die Bewegungsenergie in der zum Magnetfeld senkrechten Ebene x, y dar. Diese Energie läßt sich als potentielle Energie eines Stromes auffassen, der das magnetische Moment $\mathfrak{M}$ im Magnetfeld $\mathfrak{H} = (0, 0, H)$ besitzt. Und zwar setzen wir

$$E_n(0) = -(\mathfrak{M}\,\mathfrak{H}) = -M_z H = \mathfrak{M}_B (2n + 1)\,H. \qquad (57,\,13)$$

Wir sehen aus dieser Formel, daß die Projektion M_z des magnetischen Moments auf die Richtung des Magnetfeldes ein ganzzahliges Vielfaches des Bohrschen Magnetons $\mathfrak{M}_B$ ist.

Die erhaltene Quantelung der Energie des sich im Magnetfeld bewegenden freien Teilchens ist eine wichtige Folgerung der Quantenmechanik; denn sie führt zum Vorhandensein des Diamagnetismus im Elektronengas, während nach der klassischen Theorie beim Elektronengas diamagnetische Eigenschaften fehlen sollten.[1])

Die Eigenfunktionen (57, 11) entsprechen dem klassischen Bewegungsgesetz in einem Magnetfeld, und zwar haben wir nach der klassischen Theorie eine Kreisbewegung in der Ebene x, y, mit der Frequenz ω_0 (gerade dieser Teil der Energie wird gequantelt) und eine freie Bewegung längs der z-Achse.[2])

[1]) Siehe z. B. [5], ferner [6], worin die Theorie von Landau erläutert wird.

[2]) Siehe Anhang X, in dem eine entsprechende Berechnung nach der klassischen Mechanik angeführt ist.

Die Wellenfunktion (57, 11) bedeutet, daß der verallgemeinerte Impuls längs der x-Achse $p_x^0 = \hbar\alpha$ und längs der z-Achse $p_z^0 = \hbar\beta$ ist. Längs der y-Achse haben wir eine harmonische Bewegung mit der Frequenz ω_0 um die Gleichgewichtslage $y_0 = \frac{c p_x^0}{eH}$. Nach der klassischen Theorie ist der Impuls in Richtung der x-Achse ebenfalls konstant. Das widerspricht nicht der Tatsache, daß längs der x-Achse ebenfalls eine harmonische Schwingung um eine Gleichgewichtslage x_0 stattfindet, da $p_x = \mu v_x + \frac{e}{c} A_x$ und nicht gleich μv_x ist.

Der verallgemeinerte Impuls p_x^0 bestimmt die Gleichgewichtslage y_0. Daher hängt die Bewegungsenergie $E_n(\beta)$ von ihm nicht ab.

Der Umstand, daß die quantenmechanische Lösung scheinbar eine harmonische Bewegung nur längs der y-Achse ergibt, während die klassische Kreisbewegung eine harmonische Schwingung (mit einem Phasenunterschied $\frac{\pi}{2}$) sowohl längs der y- wie längs der x-Achse bedeutet, hängt damit zusammen, daß die Wellenfunktion $\psi_{n\alpha\beta}(x, y, z)$ (57, 11) einen Zustand mit einer unbestimmten Gleichgewichtslage x_0 für die Schwingungen längs der x-Achse beschreibt.

Da die Energie $E_n(\beta)$ nicht von α abhängt, haben wir eine unendlich hohe Entartung, die verschiedenen möglichen Gleichgewichtslagen x_0 entspricht. Zur Energie $E_n(\beta)$ gehören daher nicht nur die von uns gefundenen Lösungen $\psi_{n\alpha\beta}$, sondern sämtliche Wellenfunktionen der Form

$$\psi_{n\beta}(x, y, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(\alpha) e^{i(\alpha x + \beta z)} e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi)\, d\alpha ,$$

worin $c(\alpha)$ eine beliebige Funktion von α ist.

Man kann z. B. $c(\alpha)$ so wählen, daß die Lösung $\psi_{n\beta}$ einer bestimmten Gleichgewichtslage x_0 auf der x-Achse entspricht.

X. Der Eigendrehimpuls und das magnetische Moment des Elektrons (der Spin)

§ 58. Die experimentellen Beweise für die Existenz des Elektronenspins

Die oben dargelegte Theorie über die Bewegung eines geladenen Teilchens in einem Magnetfeld ist bei weitem nicht vollständig. Es handelt sich darum, daß neben dem Bahndrehimpuls und dem magnetischen Moment, die durch die Bewegung etwa des Schwerpunkts des Elektrons gebildet werden, dem Elektron ein eigenes mechanisches und magnetisches Moment zugeschrieben werden muß, so, als wäre es kein materieller Punkt, sondern ein geladener rotierender Kreisel.[1]) Dieses mechanische Drehimpulsmoment und dieses magnetische Moment werden *Spinmomente* genannt (zum Unterschied von dem durch den Schwerpunkt des Elektrons erzeugten mechanischen und magnetischen Moment, die wir jetzt als *Bahnmomente* bezeichnen werden). Die Erscheinung selbst wird als der *Spin* des Elektrons bezeichnet.[2])

Wir werden nun kurz die experimentellen Tatsachen anführen, aus denen die Existenz des Elektronspins hervorgeht.[3]) Einer der einfachsten und direkten Beweise der Existenz des Elektronspins ergibt sich aus den Versuchen von Stern und Gerlach über die räumliche Quantelung (§ 3). Stern und Gerlach beobachteten die Aufspaltung eines Materiestrahls aus Wasserstoffatomen, die sich mit Bestimmtheit im s-Zustand befanden, in zwei Teile. In diesem Zustand sind das mechanische und mit ihm das magnetische Moment gleich Null. Die Tatsache der Ablenkung des Strahles im Magnetfeld bedeutet jedoch, daß diese Atome im s-Zustand ein magnetisches Moment besitzen.

Die Aufspaltung in nur zwei Strahlen zeigt, daß die Komponente dieses magnetischen Momentes nur zwei Werte annehmen kann. Die Meßergebnisse zeigen, daß die absolute Größe dieser Komponente gleich dem Bohrschen Magneton $\mathfrak{M}_B$ ist. Somit besteht im s-Zustand eines Atoms, das nur ein Elektron besitzt, ein magnetisches Moment $\mathfrak{M}$, dessen Komponente in Richtung des Magnetfeldes nur zwei Werte $\pm \mathfrak{M}_B$ annimmt.

---

[1]) Die Theorie des rotierenden Elektrons wurde im Rahmen der klassischen Theorie erstmals von Frenkel entwickelt, siehe [23].

[2]) Vom englischen Zeitwort to spin, sich drehen (eine Spindel).

[3]) Eine eingehende Behandlung dieser Tatsachen findet der Leser in [59].

Die Existenz dieses magnetischen Moments in einem Zustand, in dem ein Bahnmoment mit Sicherheit fehlt, läßt sich erklären, wenn man dieses Moment dem Elektron selbst zuschreibt. Diese Annahme stützt sich außerdem noch auf folgende wichtige Umstände. Selbst die Spektrallinien jener Atome, die nur ein Leuchtelektron besitzen, erweisen sich als viel komplizierter, als das aus der oben dargelegten Theorie der Bewegung des Elektrons in einem Zentralfeld hervorgeht. So beobachtet man z. B. im Na-Atom an Stelle einer Spektrallinie (a) (Abb. 41), die dem Übergang $2p \rightarrow 1s$ entspricht, zwei sehr nahestehende Linien (b, c), die aus zwei nahen Niveaus hervorgehen. Das ist das sogenannte Na-*Dublett* (die Linien 5895,93 Å und 5889,95 Å).

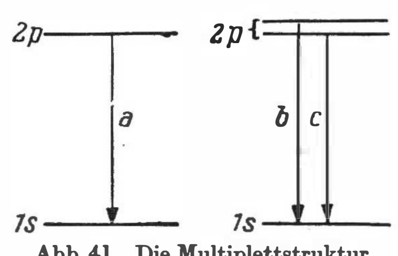


Abb. 41. Die Multiplettstruktur des $2p$-Niveaus. Die Übergänge (b) und (c) bilden zwei enge Linien (ein Dublett)

Der p-Term des Na muß somit als aus zwei benachbarten Niveaus bestehend betrachtet werden. Eine ähnliche Struktur der Spektrallinien wird auch bei anderen Atomen beobachtet und trägt die Bezeichnung *Multiplettstruktur der Spektren.*

Die Theorie der Elektronenbewegung im Zentralfeld zeigt, daß der $2p$-Term ($n = 2$, $l = 1$) aus drei zusammenfallenden Niveaus ($m = 0, \pm 1$) besteht, keineswegs aber aus zwei eng benachbarten. Die Aufspaltung der drei Niveaus kann nur bei Anlegen eines Feldes vor sich gehen, das Dublett (b, c) wird aber auch bei fehlendem äußeren Feld beobachtet.

Die Annahme, das Elektron besitze das magnetische Eigenmoment $\mathfrak{M}_B$, ermöglicht sofort die Erklärung für die Dublettaufspaltung der Terme einwertiger Atome. Im Atom bestehen in allen Zuständen ($p, d, \ldots$) mit Ausnahme des Zustands s, in dem das Bahnmoment gleich Null ist, elektrische Ströme (vgl. § 53). Diese Ströme bilden ein inneres Magnetfeld. Je nach der Orientierung des Spin-Magnetmoments (in Richtung dieses Feldes oder entgegengesetzt) entstehen zwei Zustände mit etwas verschiedenen Energien, so daß jedes der Niveaus $p, d, \ldots$ in zwei nahestehende Niveaus aufspaltet (siehe § 62).

Wie wir sehen werden, verlangt auch die Aufspaltung der Spektrallinien von Atomen im Magnetfeld (Zeeman-Effekt, § 74) die Annahme der Existenz des Elektronspins und kann nur auf dieser Basis erklärt werden.

Wir betrachten jetzt das mechanische Eigendrehimpulsmoment des Elektrons, das wir mit $\mathfrak{s}$ bezeichnen. Würde die Komponente s_z dieses Moments auf eine beliebige z-Richtung durch ein ganzes Vielfaches der Planckschen Konstanten $m_s h$ bestimmt sein (wie das für das Bahnmoment zutrifft), so müßte man mindestens drei Orientierungen des Spins $m_s = 0, \pm 1$ erwarten. In Wirklichkeit zeigen aber das erwähnte Versuchsergebnis von Stern und Gerlach und die Dublettstruktur der p-, d- $\cdots$ Niveaus, daß nur zwei Orientierungen des Spins möglich sind. Diese Tatsachen führten die holländischen Physiker Uhlenbeck und Goudsmit zur Annahme, *die Komponente des*

mechanischen Eigenmoments s_z des Elektrons in einer beliebigen Richtung beträgt die Hälfte der PLANCK*schen Konstanten* und kann nur zwei Werte annehmen:

$$s_z = \pm \frac{h}{2}. \tag{58, 1}$$

Entsprechend den Versuchsdaten wird diese Annahme von UHLENBECK und GOUDSMIT durch die Annahme eines *eigenen magnetischen Moments* $\mathfrak{M}$ beim Elektron ergänzt, dessen Komponente M_z auf eine beliebige Richtung auch nur zwei Werte anzunehmen vermag:

$$M_z = \pm \mathfrak{M}_B = \pm \frac{eh}{2\mu c}. \tag{58, 2}$$

Aus (58, 1) und (58, 2) folgt, daß das Verhältnis des magnetischen Spinmoments zum mechanischen Spinmoment gleich $-\frac{e}{\mu c}$ ist

$$\mathfrak{M} = -\frac{e}{\mu c}\,\mathfrak{s}, \tag{58, 3}$$

während das Verhältnis der Bahnmomente gleich $-\frac{e}{2\mu c}$ ist (siehe § 55).

Die Existenz des Verhältnisses (58, 3) zwischen dem magnetischen und mechanischen Moment wurde bereits 1915 von EINSTEIN und DE HAAS experimentell bewiesen: Ein ferromagnetischer Kern 1 (Abb. 42) wird so an einem Faden aufgehängt, daß er sich um die eigene Achse drehen kann. Ändert man die Richtung des longitudinalen Magnetfeldes $\mathfrak{H}$, so ändert sich auch die Magnetisierungsrichtung des Kerns, d. h. sein magnetisches Moment $\mathfrak{M}$. Da das magnetische Moment dem mechanischen Moment proportional ist,

$$\mathfrak{M} = -\frac{e}{2\mu c}\,\mathfrak{m}, \tag{58, 4}$$

so wird sich auch das mechanische Moment $\mathfrak{m}$ der Elektronen des ganzen Kerns ändern.[1]) Als Folge davon wird der Kern rotieren und den Faden tordieren. Aus dieser Drehung läßt sich $\mathfrak{m}$ bestimmen und zugleich damit das Verhältnis $\frac{|\mathfrak{M}|}{|\mathfrak{m}|}$ überprüfen. Für Elektronen muß dieses Verhältnis negativ sein (die Ladung des Elektrons ist $-e$). Das hat der Versuch auch ergeben. Damit wurde gezeigt, daß die Magnetisierung eines kleinen Eisenmagnetstückchens durch die Elektronenbewegung verursacht wird. Aber das Verhältnis wurde nicht als $-\frac{e}{2\mu c}$, sondern als $-\frac{e}{\mu c}$ gefunden. Für die Bahn-

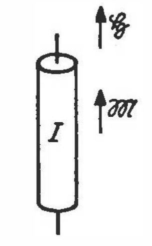


Abb. 42. Schema des Versuches von EINSTEIN und DE HAAS

[1]) Wir bemerken, daß wir die Formel (58, 4) hier nur für die Summe der Momente aller Elektronen schreiben. Da sie für jedes Elektron einzeln gilt, wird sie auch für deren Gesamtheit gültig sein. Näheres darüber siehe [56], [59].

bewegung führen sowohl die klassische Theorie wie die Quantentheorie bei gleichen allgemeinen Voraussetzungen zu $-\frac{e}{2\mu c}$. Das Versuchsergebnis erschien daher rätselhaft. Nimmt man jedoch an, daß die Magnetisierung nicht durch die Bahnbewegung des Elektrons, sondern durch seinen Spin verursacht wird, dann muß das Verhältnis $\frac{|\mathfrak{M}|}{|\mathfrak{m}|}$ gleich $\frac{e}{\mu c}$ sein, wie es der Versuch auch ergibt. Diese Annahme ermöglichte nicht nur die Erklärung der Ergebnisse von EINSTEIN und DE HAAS, sondern ergab auch die Grundlagen für die moderne Theorie des Ferromagnetismus (siehe § 130).

Wir bemerken, daß gegenwärtig die Existenz des Elektronspins als Folge der von DIRAC entwickelten relativistischen Theorie des Elektrons betrachtet wird. Die Darlegung dieser Theorie überschreitet jedoch den Rahmen dieses Buches.[1])

§ 59. Der Operator des Elektronenspins

Wir wollen nun die mathematische Formulierung der Hypothese von UHLENBECK und GOUDSMIT entwickeln.

Übereinstimmend mit den allgemeinen Grundsätzen der Quantenmechanik stellen wir das mechanische Eigenmoment des Elektrons (wir werden der Kürze halber einfach Elektronenspin sagen) durch einen linearen selbstadjungierten Operator dar. Wir bezeichnen die Operatoren der Komponenten des Spins in Richtung der Koordinatenachsen mit s_x, s_y, s_z. Um die Form dieser Operatoren zu bestimmen, verlangen wir, daß sie den gleichen Vertauschungsregeln folgen wie die Komponenten m_x, m_y, m_z des Bahnmoments.[2]) Setzen wir daher in (25, 5) $\mathfrak{s}$ statt $\mathfrak{m}$, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} s_x s_y - s_y s_x &= i h s_z, \\ s_y s_z - s_z s_y &= i h s_x, \\ s_z s_x - s_x s_z &= i h s_y, \end{aligned}\right\} \qquad (59, 1)$$

Die Komponente des Spins in einer beliebigen Richtung kann (nach der Ausgangshypothese) nur zwei Werte $\left(\pm\frac{h}{2}\right)$ annehmen. Daher müssen die Operatoren s_x s_y, s_z durch zweireihige Matrizen dargestellt werden, da

[1]) Siehe DIRAC [16]. DIRAC hat gezeigt, daß aus der relativistischen Gleichung für die Elektronenbewegung sich von selbst ergibt, daß das Elektron ein magnetisches Moment (58, 2) und ein mechanisches Moment (58, 1) besitzen muß. Damit wird der Hypothese UHLENBECKS und GOUDSMITS die theoretische Grundlage gegeben.

[2]) Mit Hilfe der Gruppentheorie kann man beweisen, daß die Regeln (59, 1) die einzig möglichen sind. Siehe z. B. [45].

eine zweireihige Matrix, auf Diagonalform gebracht, nur zwei Diagonalglieder hat und folglich nur zwei Eigenwerte besitzt. Nehmen wir an:

$$s_x = \frac{h}{2}\sigma_x, \quad s_y = \frac{h}{2}\sigma_y, \quad s_z = \frac{h}{2}\sigma_z, \tag{59, 2}$$

so können wir sagen, die Operatoren σ_x, σ_y, σ_z (die Spinmatrizen) müssen zweireihige Matrizen der Form

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{vmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{vmatrix} \tag{59, 3}$$

sein, die die Eigenwerte ± 1 besitzen. Setzen wir (59, 2) in (59, 1) ein und kürzen durch $\frac{h^2}{4}$, so erhalten wir

$$\sigma_x\sigma_y - \sigma_y\sigma_x = 2i\sigma_z, \tag{59, 4}$$

$$\sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y = 2i\sigma_x, \tag{59, 4'}$$

$$\sigma_z\sigma_x - \sigma_x\sigma_z = 2i\sigma_y. \tag{59,4''}$$

Mit Rücksicht darauf, daß die Eigenwerte von σ_x, σ_y, σ_z gleich ± 1 sind, werden die Eigenwerte der Operatoren σ_x^2, σ_y^2, σ_z^2 gleich $+1$ sein. Folglich müssen diese letzteren Matrizen in ihrer Eigendarstellung die Form

$$\sigma_x^2 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad \sigma_y^2 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad \sigma_z^2 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \tag{59, 5}$$

haben, d. h., sie sind gleich der Einheitsmatrix δ

$$\delta = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}. \tag{59, 6}$$

Die Einheitsmatrix bleibt Einheitsmatrix in jeder Darstellung (siehe § 40). Daher haben die Matrizen σ_x^2, σ_y^2, σ_z^2 die Form (59, 5) in jeder möglichen Darstellung. Untersuchen wir jetzt die Kombination

$$2i(\sigma_x\sigma_y + \sigma_y\sigma_x) = 2i\sigma_x\sigma_y + \sigma_y 2i\sigma_x.$$

Auf Grund von (59, 4) kann sie auf die Form

$$(\sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y)\,\sigma_y + \sigma_y(\sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y) = \sigma_y\sigma_z\sigma_y - \sigma_z\sigma_y^2 + \sigma_y^2\sigma_z - \sigma_y\sigma_z\sigma_y$$
$$= \sigma_y^2\sigma_z - \sigma_z\sigma_y^2$$

gebracht werden. Wegen $\sigma_y^2 = \delta$ ist

$$\sigma_y^2\sigma_z = \sigma_z\sigma_y^2.$$

Folglich gilt

$$\sigma_x\sigma_y = -\sigma_y\sigma_x. \tag{59, 7}$$

Man sagt, daß die Matrizen σ_x und σ_y *antivertauschbar* sind.

Kombinieren wir (59, 7) mit (59, 4) und wenden wir die zyklische Vertauschung von σ_x, σ_y, σ_z an, so finden wir

$$\left.\begin{aligned} \sigma_x\sigma_y &= -\sigma_y\sigma_x = i\sigma_z\,, \\ \sigma_y\sigma_z &= -\sigma_z\sigma_y = i\sigma_x\,, \\ \sigma_z\sigma_x &= -\sigma_x\sigma_z = i\sigma_y\,. \end{aligned}\right\} \tag{59, 8}$$

Wir wollen jetzt die explizite Form der Matrizen σ_x, σ_y, σ_z finden. Nehmen wir an, daß die Matrix σ_z auf Diagonalform gebracht ist. Da ihre Eigenwerte gleich ± 1 sind, wird die Diagonalform von σ_z folgende sein:

$$\sigma_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}. \tag{59, 9}$$

Es läßt sich zeigen, daß in der gleichen Darstellung die beiden Matrizen σ_x, σ_y die Form

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix} \tag{59, 9'}$$

haben.

Zum Beweis bilden wir die Produkte $\sigma_z\sigma_x$ und $\sigma_x\sigma_z$. Nach den Regeln der Matrizenmultiplikation (§ 40) haben wir

$$\sigma_z\sigma_x = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ -a_{21} & -a_{22} \end{vmatrix},$$

$$\sigma_x\sigma_z = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & -a_{12} \\ a_{21} & -a_{22} \end{vmatrix}.$$

Aus (59, 8) folgt

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ -a_{21} & -a_{22} \end{vmatrix} = -\begin{vmatrix} a_{11} & -a_{12} \\ a_{21} & -a_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -a_{11} & a_{12} \\ -a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}$$

oder

$$a_{11} = -a_{11}, \quad a_{12} = a_{12}, \quad -a_{21} = -a_{21}, \quad -a_{22} = a_{22},$$

d. h.

$$a_{11} = 0, \qquad a_{22} = 0.$$

Daher hat die Matrix σ_x die Form

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & a_{12} \\ a_{21} & 0 \end{vmatrix}. \tag{59, 10}$$

Wir bilden jetzt

$$\sigma_x^2 = \begin{vmatrix} 0 & a_{12} \\ a_{21} & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 & a_{12} \\ a_{21} & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{12}a_{21} & 0 \\ 0 & a_{12}a_{21} \end{vmatrix}.$$

Vergleichen wir das mit (59, 5), so finden wir, daß $a_{12}a_{21} = 1$. Die Matrix muß selbstadjungiert sein, d. h., $a_{12} = a_{21}^*$. Folglich ist $|a_{12}|^2 = 1$.

Daraus erhalten wir

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & 0 \end{vmatrix}, \tag{59, 11}$$

worin α eine reelle Zahl ist.

Auf ähnliche Weise finden wir, daß

$$\sigma_y = \begin{vmatrix} 0 & e^{i\beta} \\ e^{-i\beta} & 0 \end{vmatrix}. \tag{59, 11'}$$

Multiplizieren wir jetzt σ_x mit σ_y und dann σ_y mit σ_x und verwerten (59, 8), so erhalten wir

$$\begin{vmatrix} e^{i(\alpha-\beta)} & 0 \\ 0 & e^{-i(\alpha-\beta)} \end{vmatrix} = -\begin{vmatrix} e^{-i(\alpha-\beta)} & 0 \\ 0 & e^{i(\alpha-\beta)} \end{vmatrix},$$

woraus folgt:

$$e^{i(\alpha-\beta)} = -e^{-i(\alpha-\beta)},$$

d. h., $\alpha - \beta = \frac{\pi}{2}$. Auf diese Weise sind alle Beziehungen bei beliebigem Wert von α erfüllt. Wir können also ohne jede Einschränkung $\alpha = 0$, $\beta = -\frac{\pi}{2}$ setzen. Setzen wir diese Werte in (59, 11) und (59, 11′) ein, so erhalten wir (59, 9′). Nach (59, 2) erhalten wir aus (59, 9) und (59, 9′) die Matrizen der Operatoren s_x, s_y, s_z in der Darstellung, in der s_z diagonal ist (s_z-Darstellung):

$$s_x = \begin{vmatrix} 0 & \frac{h}{2} \\ \frac{h}{2} & 0 \end{vmatrix}, \quad s_y = \begin{vmatrix} 0 & -i\frac{h}{2} \\ i\frac{h}{2} & 0 \end{vmatrix}, \quad s_z = \begin{vmatrix} \frac{h}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{h}{2} \end{vmatrix}. \tag{59, 12}$$

Wir bemerken, daß die die Matrixelemente der Matrizen σ und s bestimmenden Indizes 1 und 2 jetzt (wo die Darstellung gewählt ist) sozusagen eine physikalische Bedeutung haben: Der Index 1 bezieht sich auf den ersten Eigenwert von $s_z \left(+\frac{h}{2}\right)$, der Index 2 auf den zweiten $\left(-\frac{h}{2}\right)$.

Wir wollen jetzt den Operator des Quadrates des Elektronenspins bilden. Aus (59, 2) folgt

$$s^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 = \frac{3}{4}h^2 \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \frac{3}{4}h^2\delta. \tag{59, 13}$$

Führen wir die Quantenzahlen m_s und l_s ein, die den Wert der Spinkomponente in einer beliebigen z-Richtung und dementsprechend auch sein Quadrat bestimmen, so können wir die Formeln für die Quantelung des Spins in Analogie zu den Formeln (51, 9; 51, 10) für das Bahnmoment aufstellen:

$$s^2 = h^2 l_s(l_s + 1), \quad l_s = \frac{1}{2}, \tag{59, 14}$$

$$s_z = h m_s, \quad m_s = \pm\frac{1}{2}. \tag{59, 15}$$

§ 60. Die Spinfunktionen

Wir sehen, daß in der Quantenmechanik der Zustand des Spins durch zwei Größen gekennzeichnet sein muß: den absoluten Wert $|\mathfrak{s}|$ (oder s^2) und die Komponente des Spins s_z in irgendeiner Richtung. Die erste Größe (s^2) wird für alle Elektronen als gleich vorausgesetzt, es kann daher nur von einer Variablen s_z gesprochen werden. Zu den drei Variablen, die die Bewegung des Elektronenschwerpunkts bestimmen (x, y, z oder p_x, p_y, p_z usw.) tritt also eine weitere Variable s_z hinzu, die den Spin des Elektrons bestimmt. Man kann daher sagen, daß das Elektron vier Freiheitsgrade besitzt.[1])

Dementsprechend ist die den Zustand des Elektrons bestimmende Wellenfunktion ψ als eine Funktion mit vier Variablen aufzufassen: Drei beziehen sich auf den Schwerpunkt des Elektrons, die vierte auf den Spin (s_z). In der Koordinatendarstellung muß z. B. für das Elektron angesetzt werden:

$$\psi = \psi(x, y, z, s_z, t). \tag{60, 1}$$

Da die Spinvariable nur zwei Werte besitzt $\left(\pm \frac{h}{2}\right)$, so können wir sagen, *daß wir an Stelle einer Funktion zwei erhalten:*

$$\psi_1 = \psi\left(x, y, z, + \frac{h}{2}, t\right), \tag{60, 2}$$

$$\psi_2 = \psi\left(x, y, z, - \frac{h}{2}, t\right). \tag{60, 2'}$$

Diese Funktionen werden wir mitunter in der Form einer *Matrix mit einer Spalte* schreiben:

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_1 & 0 \\ \psi_2 & 0 \end{vmatrix}, \tag{60, 3}$$

und die adjugierte Funktion als Matrix *mit einer Zeile:*

$$\Psi^+ = \begin{vmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \\ 0 & 0 \end{vmatrix}. \tag{60, 3'}$$

Diese Fassung ermöglicht uns die Benutzung der Regeln des § 40 (40, 12).

[1]) Die Spinvariablen s_x, s_y, s_z unterscheiden sich von sämtlichen uns bekannten Quantengrößen dadurch, daß sie nur zwei Werte annehmen. Das hängt mit der Voraussetzung eines genau bestimmten Wertes für das Gesamtmoment ($\mathfrak{s}^2$) des Elektrons zusammen.

Würde man $\mathfrak{s}^2$ als variabel betrachten, so erhielten wir nicht einen, sondern zwei Freiheitsgrade, wie es bei einem Kreisel auch ist. Man könnte daher annehmen, daß der in der modernen Physik untersuchte Elektronspin nur einen der möglichen Rotationszustände des Elektrons ausdrückt (andere Werte für $\mathfrak{s}^2$ könnten z.B. eine größere Rotationsenergie fordern). Diese Frage steht vorläufig noch offen. Sie ist von besonderem Interesse bezüglich der Mesonen, bei denen ein ganzes „Massenspektrum“ beobachtet wurde.

Es ist klar, daß die Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 nur in dem Fall voneinander verschieden sein werden, wo eine tatsächliche Kopplung zwischen dem Spin und der Bewegung des Schwerpunkts besteht. Diese Kopplung ist vorhanden und stellt die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Spins und dem Magnetfeld her, das durch die Schwerpunktsbewegung des geladenen Elektrons entsteht. Diese Wechselwirkung verursacht die Multiplettstruktur der Spektren (siehe § 58). Ignorieren wir die Multiplettstruktur der Spektren, so können wir die Wechselwirkung zwischen Spin und Bahnbewegung vernachlässigen. In dieser Näherung ist

$$\psi_1(x, y, z, t) = \psi_2(x, y, z, t) = \psi(x, y, z, t). \qquad (60, 4)$$

Um aber auch in diesem Fall hervorzuheben, daß von einem Teilchen mit Spin die Rede ist, werden wir die Funktion (60, 1) in einer Form schreiben, die einer Separation der Variablen entspricht:

$$\psi(x, y, z, s_z, t) = \psi(x, y, z, t) \cdot S_\alpha(s_z), \qquad (60, 5)$$

worin $S_\alpha(S_z)$ die *Spinfunktion* ist. Im Grunde genommen ist das einfach eine Bezeichnung, die auf den Spinzustand des Teilchens hinweist.

Die Bedeutung dieser „Bezeichnung" oder der „Spinfunktion" ist folgende: Der Index α nimmt zwei Werte an, für die man $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ (an Stelle von 1 und 2) wählt. Der erste Wert $+\frac{1}{2}$ bedeutet, daß die Spinkomponente in einer beliebig gewählten z-Richtung gleich $+\frac{h}{2}$ ist. Der zweite Wert des Index α bedeutet den Spinzustand mit dem anderen möglichen Wert der Spinkomponente in der gleichen Richtung, und zwar $-\frac{h}{2}$. Das „Argument" s_z der „Funktion" S_α wird als unabhängige Variable betrachtet, die zwei Werte $\pm\frac{h}{2}$ annehmen kann. Dann ist:

$$S_{+\frac{1}{2}}\left(\frac{h}{2}\right) = 1, \quad S_{+\frac{1}{2}}\left(-\frac{h}{2}\right) = 0, \qquad (60, 6)$$

da wegen der Bedeutung der Bezeichnung im Zustand $\alpha = \frac{1}{2}$, $s_z = \frac{h}{2}$ ist und im gleichen Zustand s_z nicht $= -\frac{h}{2}$ sein kann, die entsprechende Funktion also gleich Null sein muß. In gleicher Weise ist

$$S_{-\frac{1}{2}}\left(\frac{h}{2}\right) = 0, \quad S_{-\frac{1}{2}}\left(-\frac{h}{2}\right) = 1. \qquad (60, 6')$$

Die Schreibweise (60, 1) der Wellenfunktion sowie auch die im Spezialfall fehlender Wechselwirkung zwischen Spin und Bahnbewegung (60, 5) gestattet es, den Spin s_z als dynamische Variable ähnlich einer beliebigen anderen mechanischen Größe aufzufassen.

Die eingeführten „Wellenfunktionen" $S_\alpha(s_z)$ des Spins sind orthogonal und normiert. Um sich davon zu überzeugen, nehmen wir das Produkt

$$S_\alpha^*(s_z) S_\beta(s_z),$$

worin S^* wie immer die zu S konjugierte Funktion bedeutet und $\alpha, \beta = \pm \frac{1}{2}$ sind. Wir summieren dieses Produkt über alle möglichen Werte der Spinvariablen s_z (es sind nur zwei solche Werte, $\pm \frac{h}{2}$, vorhanden). Dann folgt (unter Berücksichtigung von $S^* = S$) aus (60, 6) und (60, 6′) unmittelbar, daß

$$\sum_{s_z} S_\alpha^*(s_z) S_\beta(s_z) = \delta_{\alpha\beta}. \tag{60, 7}$$

Die Funktion $S_\alpha(s_z)$ kann auch in Matrixform (60,3) geschrieben werden. Und zwar

$$S_{+\frac{1}{2}} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad S_{-\frac{1}{2}} = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \tag{60, 8}$$

$$S_{+\frac{1}{2}}^{+} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad S_{-\frac{1}{2}}^{+} = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}. \tag{60, 8′}$$

Wir berechnen jetzt die Wirkung der Operation eines beliebigen Spinoperators der Gestalt

$$L = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{vmatrix} \tag{60, 9}$$

auf die Wellenfunktion. Die Indizes 1 und 2 sollen, wenn der Operator L in der „s_z"-Darstellung genommen ist, die Nummern der Eigenwerte von $s_z\left(\pm \frac{h}{2}\right)$ bedeuten. Nach der Formel (39, 5), die die Wirkung eines in Matrixform gegebenen Operators auf die Wellenfunktion bestimmt, finden wir, daß der Operator L aus der Funktion $\Psi(\psi_1, \psi_2)$ eine neue Funktion $\Phi(\varphi_1, \varphi_2)$ nach der Regel

$$\varphi_1 = L_{11}\psi_1 + L_{12}\psi_2, \tag{60, 10}$$

$$\varphi_2 = L_{21}\psi_1 + L_{22}\psi_2 \tag{60, 10′}$$

bildet. Der Unterschied zwischen (60, 10) und (39, 5) liegt nur darin, daß wir in (60, 10) zweizeilige Matrizen und dementsprechend Funktionen aus zwei Komponenten haben, während wir (39, 5) als Matrix mit einer unbegrenzten Zahl von Elementen L_{mn} und die Funktion ψ mit einer unendlichen Zahl von Komponenten c_n $(c_1, c_2, \ldots)$ auffaßten.

Stellen wir Ψ als Matrix (Spalte) nach (60, 3) dar, dann können wir die beiden Gleichungen (60, 10) und (60, 10′) als Matrizengleichung schreiben:

$$\Phi = L\Psi \tag{60, 11}$$

[siehe (40, 14)]. Denn (60, 11) bedeutet in entwickelter Form

$$\Phi = \begin{vmatrix} \varphi_1 & 0 \\ \varphi_2 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \psi_1 & 0 \\ \psi_2 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} (L_{11}\psi_1 + L_{12}\psi_2) & 0 \\ (L_{21}\psi_1 + L_{22}\psi_2) & 0 \end{vmatrix}, \qquad (60, 11')$$

was mit (60, 10) und (60, 10′) übereinstimmt. Ist ein vom Spin abhängiger Operator gegeben, so werden wir in Zukunft unter dem Symbol $\boldsymbol{L\Psi}$ Produkte dieser Art verstehen, die im Grunde zwei Gleichungen (60, 10, 10′) in Form einer einzigen Matrizengleichung darstellen.

Der Mittelwert eines beliebigen Spinoperators $\boldsymbol{L}$ im Zustand ψ_1, ψ_2 ist nach der allgemeinen Formel (41, 2)

$$\bar{L}(x, y, z, t) = \psi_1^* L_{11}\psi_1 + \psi_1^* L_{12}\psi_2 + \psi_2^* L_{21}\psi_1 + \psi_2^* L_{22}\psi_2. \qquad (60, 12)$$

Da die Funktionen ψ_1 und ψ_2 außerdem noch von den Schwerpunktskoordinaten des Elektrons abhängen, schrieben wir $\bar{L}(x, y, z, t)$ mit Rücksicht darauf, daß der aus (60, 12) erhaltene Mittelwert das Mittel von $\boldsymbol{L}$ bei gegebener Lage des Elektronenschwerpunkts ist.

Das Mittel im Zustand ψ_1, ψ_2 für eine beliebige Lage des Elektrons erhalten wir aus der Formel

$$\bar{\bar{L}}(t) = \int \bar{L}(x, y, z, t)\, dx\, dy\, dz. \qquad (60, 13)$$

Stellen wir Ψ als Matrix mit einer Spalte dar, so können wir die Formeln (60, 12) und (60, 13) in folgender Form schreiben:

$$\bar{L}(x, y, z, t) = \Psi^+ \boldsymbol{L}\Psi, \qquad (60, 12')$$

$$\bar{\bar{L}}(t) = \int \Psi^+ \boldsymbol{L}\Psi\, dx\, dy\, dz. \qquad (60, 13')$$

Insbesondere ist

$$\left.\begin{aligned} \bar{\sigma}_x(x, y, z, t) = \Psi^+ \sigma_x \Psi &= \begin{vmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \\ 0 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \psi_1 & 0 \\ \psi_2 & 0 \end{vmatrix} = \\ &= \begin{vmatrix} \psi_1^*\psi_2 + \psi_2^*\psi_1 & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix} = \psi_1^*\psi_2 + \psi_2^*\psi_1. \end{aligned}\right\} \qquad (60, 14)$$

Auf gleiche Weise erhalten wir

$$\bar{\sigma}_y(x, y, z, t) = \Psi^+ \sigma_y \Psi = -i\psi_1^*\psi_2 + i\psi_2^*\psi_1, \qquad (60, 14')$$

$$\bar{\sigma}_z(x, y, z, t) = \Psi^+ \sigma_z \Psi = \psi_1^*\psi_1 - \psi_2^*\psi_2. \qquad (60, 14'')$$

§ 61. Die Pauli-Gleichung

Wir untersuchen nun die Bewegung des Elektrons im elektromagnetischen Feld unter Berücksichtigung des Spins. Nach der grundlegenden Hypothese (§ 58) besitzt das Elektron das magnetische Moment

$$\mathfrak{M}_B = -\frac{e}{\mu c}\,\mathfrak{s}. \qquad (61, 1)$$

Infolge dieses Moments erhält das Elektron im Magnetfeld $\mathfrak{H} = (H_x, H_y, H_z)$ eine zusätzliche potentielle Energie, die gleich der Energie eines magnetischen Dipols im Feld $\mathfrak{H}$ ist:

$$\Delta U = -\mathfrak{M}_B \mathfrak{H}. \tag{61, 2}$$

Der Operator dieser Energie ist entsprechend (61, 1)

$$\Delta U = \frac{e}{\mu c} \mathfrak{s} \mathfrak{H} = \frac{eh}{2\mu c} \cdot \vec{\sigma} \mathfrak{H} = \frac{eh}{2\mu c} (\sigma_x H_x + \sigma_y H_y + \sigma_z H_z), \tag{61, 3}$$

worin $\vec{\sigma}$ der Vektor-Operator mit den Komponenten $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ [(59, 9) und (59, 9')] ist. Der HAMILTONoperator (27, 7) für die Bewegung eines geladenen Teilchens im elektromagnetischen Feld muß bei Berücksichtigung des Spins so durch ein Zusatzglied ergänzt werden, daß er gleich

$$H = \frac{1}{2\mu}\left(\mathfrak{p} + \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2 - eV + U + \frac{eh}{2\mu c} \cdot \vec{\sigma}\mathfrak{H} \tag{61, 4}$$

wird (wir setzen die Ladung des Elektrons gleich $-e$).

Die SCHRÖDINGERgleichung für die Wellenfunktion $\Psi(\psi_1, \psi_2)$ erhält jetzt die Form

$$ih\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{2\mu}\left(\mathfrak{p} + \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2 \Psi - eV\Psi + U\Psi + \frac{eh}{2\mu c}\vec{\sigma}\mathfrak{H} \cdot \Psi. \tag{61, 5}$$

Diese Gleichung heißt PAULI-*Gleichung*. Wir bemerken, daß wir unter Ψ die Spalte (60, 3) verstehen. Daher stellt (61, 5) im Grunde die beiden Gleichungen für die beiden Funktionen ψ_1 und ψ_2 in Form einer Matrizengleichung dar.

Wir bestimmen nun die Stromdichte. Dazu schreiben wir (61, 5) in der Form

$$ih\frac{\partial \Psi}{\partial t} = H_0 \Psi + \frac{eh}{2\mu c}\vec{\sigma}\mathfrak{H} \cdot \Psi, \tag{61, 6}$$

worin mit H_0 die Glieder bezeichnet sind, die keine σ-Operatoren enthalten. Wir schreiben die Gleichung für die adjungierte Funktion Ψ^+, unter der wir die Zeile (60, 3') verstehen:

$$-ih\frac{\partial \Psi^+}{\partial t} = H_0^* \Psi^+ + \frac{eh}{2\mu c}(\vec{\sigma}\mathfrak{H} \cdot \Psi)^+. \tag{61, 6'}$$

Das Symbol $^+$ bedeutet, daß in der entsprechenden Matrix die Spalten und Zeilen vertauscht und die Elemente konjugiert komplex genommen sind.

Multiplizieren wir jetzt (61, 6) links mit Ψ^+ und (61, 6') rechts mit Ψ und subtrahieren wir die eine Gleichung von der anderen, so bekommen wir

$$ih\frac{\partial}{\partial t}(\Psi^+\Psi) = \Psi^+(H_0\Psi) - (H_0^*\Psi^+)\Psi + \frac{eh}{2\mu c}\left\{\Psi^+\vec{\sigma}\mathfrak{H} \cdot \Psi - (\vec{\sigma}\mathfrak{H} \cdot \Psi)^+\Psi\right\}. \tag{61, 7}$$

Nach (40, 15) haben wir wegen $\vec{\sigma}^+ = \vec{\sigma}$

$$(\vec{\sigma}\mathfrak{H}\cdot\Psi)^+ = \Psi^+\cdot\vec{\sigma}\mathfrak{H}. \tag{61, 8}$$

Daher ist das Glied in den geschweiften Klammern gleich Null. Die übrigen Glieder, die keine $\vec{\sigma}$-Operatoren enthalten, ergeben nach den im § 29 bei Ermittlung der Formel für die Stromdichte angeführten analogen Rechenoperationen[1]):

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\psi_1^*\psi_1 + \psi_2^*\psi_2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\operatorname{div}\{\psi_1^*\nabla\psi_1 - \psi_1\nabla\psi_1^* + \psi_2^*\nabla\psi_2 - \psi_2\nabla\psi_2^*\}$$
$$-\frac{i\hbar e}{\mu c}\operatorname{div}[\mathfrak{A}(\psi_1^*\psi_1 + \psi_2^*\psi_2)]. \tag{61, 9}$$

Formen wir diese Gleichung um in die Kontinuitätsgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte w und Stromdichte $\mathfrak{J}$ der Teilchen, so finden wir

$$w(x, y, z, t) = \psi_1^*\psi_1 + \psi_2^*\psi_2, \tag{61, 10}$$

$$\mathfrak{J} = \frac{i\hbar}{2\mu}[(\psi_1\nabla\psi_1^* - \psi_1^*\nabla\psi_1) + (\psi_2\nabla\psi_2^* - \psi_2^*\nabla\psi_2)]$$
$$-\frac{e}{\mu c}\mathfrak{A}(\psi_1^*\psi_1 + \psi_2^*\psi_2) \tag{61, 11}$$

oder

$$w(x,y,z,t) = \Psi^+\Psi, \quad \mathfrak{J} = \frac{i\hbar}{2\mu}[\Psi\nabla\Psi^+ - \Psi^+\nabla\Psi] - \frac{e}{\mu c}\mathfrak{A}\Psi^+\Psi. \tag{61, 12}$$

Diese Formeln zeigen, daß sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons und die Stromdichte additiv aus zwei Teilen zusammensetzen, von denen jeder sich auf Elektronen mit einer bestimmten Spinrichtung bezieht. Die Normierungsgleichung hat die Form

$$\int(\psi_1^*\psi_1 + \psi_2^*\psi_2)\,dx\,dy\,dz = 1 \quad \text{oder} \quad \int\Psi^+\Psi\,dx\,dy\,dz = 1. \tag{61, 13}$$

Die Größen

$$w_1(x, y, z, t) = \psi_1^*\psi_1, \quad w_2(x, y, z, t) = \psi_2^*\psi_2 \tag{61, 14}$$

sind die Wahrscheinlichkeitsdichten, das Elektron in der Umgebung des Punktes x, y, z im Zeitpunkt t mit $s_z = +\frac{\hbar}{2}$ bzw. $s_z = -\frac{\hbar}{2}$ zu finden.

Die Größen

$$\left.\begin{aligned} w_1 &= \int\psi_1^*\psi_1\,dx\,dy\,dz, \\ w_2 &= \int\psi_2^*\psi_2\,dx\,dy\,dz \end{aligned}\right\} \tag{61, 15}$$

[1]) Da wir die Matrizenform verwenden, operieren wir zugleich mit den vier Funktionen $\psi_1^*, \psi_2^*, \psi_1, \psi_2$. Wir empfehlen dem Leser, die Gleichungen (61, 6) und (61, 6′) in entwickelter Form (vier Gleichungen) zu schreiben und durch Multiplikation der beiden ersten mit ψ_1^* und ψ_2^* und der beiden letzten mit ψ_1 und ψ_2 zum gleichen Ergebnis zu gelangen.

sind die Wahrscheinlichkeiten, das Elektron mit dem Spin $s_z = +\frac{h}{2}$ bzw. $s_z = -\frac{h}{2}$ zu finden. Die mittlere Dichte der elektrischen Ladungen ϱ_e und die mittlere Dichte des elektrischen Stroms $\mathfrak{J}_e$ werden nach (61, 12)

$$\varrho_e = -e\Psi^+\Psi, \quad \mathfrak{J}_e = \frac{ihe}{2\mu}[\Psi^+\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^+] + \frac{e^2}{\mu c}\mathfrak{A}(\Psi^+\Psi). \quad (61, 16)$$

ϱ_e und $\mathfrak{J}_e$ beschreiben nicht vollständig sämtliche Quellen des elektromagnetischen Feldes im Falle des Elektrons. Es muß noch das magnetische Moment des Elektrons (61, 1) berücksichtigt werden, das ein Magnetfeld bildet. Wir erhalten aus (61, 1) und der allgemeinen Formel (60, 12) den Ausdruck für die mittlere Dichte des magnetischen Moments (der Magnetisierung $\mathfrak{I}$):

$$\mathfrak{I}(x, y, z, t) = -\frac{eh}{2\mu c}\left(\Psi^+\vec{\sigma}\Psi\right). \quad (61, 17)$$

Nach den MAXWELLschen Gleichungen für ein Magnetfeld haben wir die Gleichungen

$$\operatorname{rot}\mathfrak{H} = \frac{4\pi}{c}\mathfrak{J}_e, \quad \operatorname{div}\mathfrak{B} = 0, \quad \mathfrak{B} = \mathfrak{H} + 4\pi\mathfrak{I}. \quad (61, 18)$$

Aus diesen Gleichungen bestimmt sich das vom Elektron im Zustand Ψ erzeugte Magnetfeld, wenn man unter $\mathfrak{J}_e$ und $\mathfrak{I}$ (61, 16) und (61, 17) versteht. Setzen wir in die erste Gleichung (61, 18) statt $\mathfrak{H}$ die Induktion $\mathfrak{B}$ ein, so erhalten wir

$$\operatorname{rot}\mathfrak{B} = \frac{4\pi}{c}\{\mathfrak{J}_e + c\operatorname{rot}\mathfrak{I}\}. \quad (61, 18')$$

Man kann also an Stelle der Magnetisierung $\mathfrak{I}$ den Strom untersuchen, der dieser Magnetisierung äquivalent ist, und zwar

$$\mathfrak{J}_s = c\operatorname{rot}\mathfrak{I} = -\frac{eh}{2\mu}\operatorname{rot}\left(\Psi^+\vec{\sigma}\Psi\right), \quad \operatorname{div}\mathfrak{J}_s = 0. \quad (61, 19)$$

Der gesamte elektrische Strom, der sowohl der Bahn- wie der Spinbewegung entspricht, ist

$$\mathfrak{J}_e' = \frac{ihe}{2\mu}[\Psi^+\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^+] + \frac{e^2}{\mu c}\mathfrak{A}(\Psi^+\Psi) - \frac{eh}{2\mu}\operatorname{rot}\left(\Psi^+\vec{\sigma}\Psi\right). \quad (61, 20)$$

Zur Berechnung der Komponenten des Spinstroms $\mathfrak{J}_s$ sind die Formeln (60,14) und (60, 14') zu verwenden.

§ 62. Die Aufspaltung der Spektrallinien im Magnetfeld

Wir betrachten nun ein Atom mit einem Valenzelektron in einem äußeren homogenen Magnetfeld. Das Elektron des Atoms wird gleichzeitig der Einwirkung des Magnetfeldes und des elektrischen Feldes des Kerns und der

inneren Elektronen unterworfen sein. Wir betrachten dieses elektrische Feld als Zentralfeld und bezeichnen die potentielle Energie des Elektrons in ihm mit $U(r)$.

Das Magnetfeld legen wir in die z-Richtung, und zwar habe das Vektorpotential $\mathfrak{A}$ die Form

$$A_x = -\frac{H}{2}y, \quad A_y = +\frac{H}{2}x, \quad A_z = 0. \tag{62, 1}$$

Nach der Beziehung $\mathfrak{H} = \operatorname{rot}\mathfrak{A}$ erhalten wir das Magnetfeld in der richtigen Form:

$$H_x = H_y = 0, \quad H_z = H. \tag{62, 2}$$

Setzen wir den Wert für $\mathfrak{A}$ in den HAMILTONoperator (61, 4) ein, so erhalten wir die PAULI-Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} ih\frac{\partial\Psi}{\partial t} &= -\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2\Psi + U(r)\Psi - \frac{ihe}{2\mu c}H\left(x\frac{\partial\Psi}{\partial y} - y\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right) \\ &+ \frac{e^2}{8\mu c^2}H^2(x^2+y^2)\Psi + \frac{eh}{2\mu c}(\sigma_z H)\Psi. \end{aligned}\right\} \tag{62, 3}$$

Das Glied mit H^2 können wir bei kleinen Feldern vernachlässigen.[1]) Ferner ist der Operator

$$ih\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right) = -ih\frac{\partial}{\partial\varphi} = m_z \tag{62, 4}$$

der Operator der Komponente des Bahndrehimpulses. Bezeichnen wir noch mit

$$H^0 = -\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2 + U(r) \tag{62, 5}$$

den HAMILTONoperator des Elektrons bei fehlendem Magnetfeld, so erhalten wir

$$ih\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H^0\Psi + \frac{eH}{2\mu c}(m_z + h\sigma_z)\Psi. \tag{62, 6}$$

Aus dieser Gleichung folgt, daß wir bei Vernachlässigung von H^2 das Glied, das die Wirkung des Magnetfeldes ausdrückt, als die potentielle Energie ΔU eines magnetischen Dipols mit dem Moment $-\left(\frac{e}{2\mu c}\right)(m_z + h\sigma_z)$ im Magnetfeld auffassen können:

$$\Delta U = -\mathfrak{H}\mathfrak{M} = \frac{eH}{2\mu c}(m_z + h\sigma_z). \tag{62, 7}$$

Wir wollen nun die stationären Zustände suchen. Dazu stellen wir die Wellenfunktion in folgender Form dar:

$$\Psi(x, y, z, t) = \Psi(x, y, z)\, e^{-i\frac{Et}{h}}, \tag{62, 8}$$

---

[1]) Wie im § 129 gezeigt werden wird, bestimmt das vernachlässigte Glied den schwachen Diamagnetismus.

worin E die Energie des stationären Zustands ist. Setzen wir sie in (62, 6) ein, so finden wir

$$H^0\Psi + \frac{eH}{2\mu c}(m_z + h\sigma_z)\Psi = E\Psi. \qquad (62, 6')$$

Wählen wir die Darstellung, in der die Matrix σ_z diagonal ist („s_z"-Darstellung), dann ist

$$\sigma_z\Psi = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} +\psi_1 \\ -\psi_2 \end{vmatrix}, \qquad (62, 9)$$

und die Gleichung (62, 6′) zerfällt somit in zwei getrennte Gleichungen für ψ_1 und ψ_2:

$$H^0\psi_1 + \frac{eH}{2\mu c}(m_z + h)\psi_1 = E\psi_1, \qquad (62, 10)$$

$$H^0\psi_2 + \frac{eH}{2\mu c}(m_z - h)\psi_2 = E\psi_2. \qquad (62, 10')$$

Die Lösung dieser Gleichungen erhalten wir, wenn wir berücksichtigen, daß bei fehlendem Magnetfeld zwei Lösungen möglich sind:

$$\Psi'_{nlm} = \begin{pmatrix} \psi_{nlm} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad E = E^0_{nl} \text{ für den Spin } s_z = +\frac{h}{2}, \qquad (62, 11)$$

$$\Psi''_{nlm} = \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{nlm} \end{pmatrix}, \quad E = E^0_{nl} \text{ für den Spin } s_z = -\frac{h}{2}, \qquad (62, 11')$$

wobei

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \qquad (62, 12)$$

Da $m_z\psi_{nlm} = hm\psi_{nlm}$, sind diese Lösungen zugleich auch die Lösungen der Gleichungen (62, 10) und (62, 10′), gehören aber zu verschiedenen Eigenwerten. Setzen wir (62, 11) und (62, 11′) in (62, 10) und (62, 10′) ein, so erhalten wir zwei Lösungen:

$$\Psi'_{nlm}, \quad E = E'_{nlm} = E^0_{nl} + \frac{ehH}{2\mu c}(m+1), \quad s_z = +\frac{h}{2}, \qquad (62, 13)$$

$$\Psi''_{nlm}, \quad E = E''_{nlm} = E^0_{nl} + \frac{ehH}{2\mu c}(m-1), \quad s_z = -\frac{h}{2}, \qquad (62, 13')$$

d. h. (da wir das Glied mit H^2 vernachlässigten), die Wellenfunktionen ändern sich nicht, das Atom wird durch das Magnetfeld nicht deformiert. Die Energie aber hängt jetzt von der Drehimpulsrichtung in bezug auf das Feld ab, d. h. von der magnetischen Quantenzahl m. Die bei fehlendem Magnetfeld zusammenfallenden Niveaus spalten sich jetzt auf (die „m"-Entartung wird aufgehoben).

Abb. 43 stellt die Aufspaltung der s- und p-Terme dar. Die Aufspaltung des p-Terms ergibt sich aus (62, 13) und (62, 13′), wenn man alle möglichen Werte

von m bei $l = 1$ einsetzt (d. h. $m = \pm 1{,}0$). *Die Aufspaltung des s-Terms* ($l = 0$, $m = 0$) *kommt nur infolge des Elektronenspins zustande.* Das ist das wichtigste Ergebnis der Spintheorie. Gerade diese Aufspaltung war von STERN und GERLACH bei ihren Versuchen beobachtet worden.

Infolge der Niveauaufspaltung vergrößert sich die Zahl der möglichen Übergänge und damit auch die Zahl der beobachteten Spektrallinien. Diese Erscheinung wird als der *einfache* ZEEMAN*effekt* bezeichnet (zum Unterschied vom zusammengesetzten, s. § 74). Wie im § 90B gezeigt wird, kann sich die Zahl m bei optischen Übergängen nur um ± 1 oder 0 ändern. Außerdem steht das magnetische Moment des Spins in nur schwacher Wechselwirkung

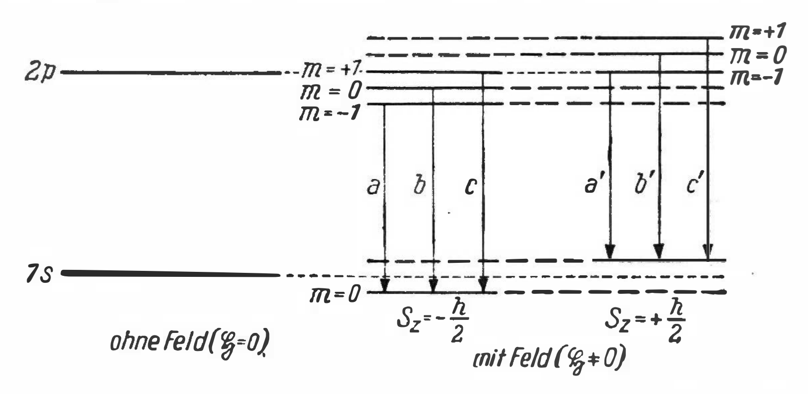


Abb. 43. Aufspaltung der *s*- und *p*-Terme in einem starken Magnetfeld (mit Berücksichtigung des Spins)

mit dem Feld der Lichtwelle. Daher kommen nur jene Übergänge in Betracht, bei denen der Spin sich nicht ändert. Diese Übergänge sind in Abb. 43 durch die Linien (a, b, c) und (a', b', c') dargestellt. Die Frequenzen dieser Übergänge berechnen sich nach der Formel

$$\omega_{n'l'm',\,n''l''m''} = \frac{E_{n'l'm'} - E_{n''l''m''}}{h} = \frac{E^0_{n'l'} - E^0_{n''l''}}{h} + \frac{eH}{2\mu c}(m' - m'')\,. \tag{62, 14}$$

Bezeichnen wir die Frequenz bei fehlendem Feld mit ω^0 und bei vorhandenem Feld mit ω, so erhalten wir

$$\omega = \omega^0 + \frac{eH}{2\mu c}(m' - m'')\,. \tag{62, 15}$$

Da $m' - m'' = \pm 1, 0$, so haben wir drei Frequenzen: eine konstante und zwei um $\pm \frac{eH}{2\mu c}$ verschobene.

Diese Aufspaltung in drei Linien (*das normale* ZEEMAN*triplett*) entspricht genau der klassischen Theorie des ZEEMANeffekts. In der klassischen Theorie

wird der ZEEMANeffekt bekanntlich[1]) durch die Präzession der Bahn im Magnetfeld mit der LARMOR-Frequenz $O_L = \frac{eH}{2\mu c}$ erklärt. Die quantenmechanische Formel (62, 15) enthält nicht die PLANCKsche Konstante, und daher muß das Ergebnis mit dem klassischen übereinstimmen (es kann sich nicht ändern, wenn man $h = 0$ setzt). Diese Übereinstimmung ist tatsächlich vorhanden.

Wir wollen zeigen, daß der ZEEMANeffekt auch in der Quantenmechanik durch die Präzessionsbewegung des Impulsmoments um die Richtung des Magnetfeldes bedingt ist. Dazu berechnen wir die zeitlichen Differentialquotienten für Bahn- und Spinmoment. Nach der allgemeinen Formel (31, 10) gilt

$$\frac{dm_x}{dt} = [H, m_x], \quad \frac{dm_y}{dt} = [H, m_y], \quad \frac{dm_z}{dt} = [H, m_z], \qquad (62, 16)$$

$$\frac{ds_x}{dt} = [H, s_x], \quad \frac{ds_y}{dt} = [H, s_y], \quad \frac{ds_z}{dt} = [H, s_z]. \qquad (62, 17)$$

Setzen wir hier den HAMILTONoperator aus (62, 6) ein, also

$$H = H^0 + \frac{eH}{2\mu c}(m_z + h\sigma_z) = H^0 + O_L m_z + 2\,O_L s_z, \qquad (62, 18)$$

und berücksichtigen, daß H^0 mit $\mathfrak{m}$ und $\mathfrak{s}$, und $\mathfrak{m}$ und $\mathfrak{s}$ untereinander vertauschbar sind (da m auf die Funktionen von ϑ, φ und $\mathfrak{s}$ auf die Funktionen von s_x, s_y, s_z einwirken), so finden wir

$$\frac{dm_x}{dt} = \frac{O_L}{ih}(m_x m_z - m_z m_x), \quad \frac{dm_y}{dt} = \frac{O_L}{ih}(m_y m_z - m_z m_y), \quad \frac{dm_z}{dt} = 0,$$

$$\frac{ds_x}{dt} = \frac{2O_L}{ih}(s_x s_z - s_z s_x), \quad \frac{ds_y}{dt} = \frac{2O_L}{ih}(s_y s_z - s_z s_y), \quad \frac{ds_z}{dt} = 0.$$

Unter Verwendung von (25, 5) und (58, 1) erhalten wir

$$\frac{dm_x}{dt} = -\,O_L m_y, \quad \frac{dm_y}{dt} = +\,O_L m_x, \quad \frac{dm_z}{dt} = 0, \qquad (62, 19)$$

$$\frac{ds_x}{dt} = -\,2O_L s_y, \quad \frac{ds_y}{dt} = +\,2O_L s_x, \quad \frac{ds_z}{dt} = 0. \qquad (62, 20)$$

Gehen wir von diesen Operatorformeln zu den Mittelwerten über und berücksichtigen, daß O_L eine Zahl ist, dann finden wir

$$\frac{d\overline{m}_x}{dt} = -\,O_L \overline{m}_y, \quad \frac{d\overline{m}_y}{dt} = O_L \overline{m}_x, \quad \frac{d\overline{m}_z}{dt} = 0, \qquad (62, 21)$$

$$\frac{d\bar{s}_x}{dt} = -\,2O_L \bar{s}_y, \quad \frac{d\bar{s}_y}{dt} = 2O_L \bar{s}_x, \quad \frac{d\bar{s}_z}{dt} = 0. \qquad (62, 22)$$

[1]) Siehe [36, 51, 39].

Aus diesen Gleichungen geht hervor, daß die Komponenten des Bahn- und Spinmoments in Richtung des Magnetfeldes jede für sich eine Konstante der Bewegung darstellen. Die zum Magnetfeld senkrechte Komponente des Bahndrehimpulses dagegen rotiert mit der LARMORfrequenz O_L. Die gleiche Komponente des Spinmoments rotiert [infolge der anomalen Beziehung zwischen magnetischem und mechanischem Moment, s. (61, 1)] mit der doppelten Frequenz: $2O_L$. Wir finden aus (62, 21)

$$\frac{d^2\overline{m}_x}{dt^2} = -O_L \frac{d\overline{m}_y}{dt} = -O_L^2\overline{m}_x, \quad \overline{m}_y = -\frac{1}{O_L}\frac{d\overline{m}_x}{dt}. \tag{62, 23}$$

Daraus folgt

$$\overline{m}_x = A\sin(O_L t + \alpha), \quad \overline{m}_y = -A\cos(O_L t + \alpha), \quad \overline{m}_z = \text{const}. \tag{62, 23'}$$

Auf ähnliche Weise erhalten wir aus (62, 22)

$$\overline{s}_x = B\sin(2O_L t + \beta), \quad \overline{s}_y = -B\cos(2O_L t + \beta), \quad \overline{s}_z = \text{const}. \tag{62, 24}$$

§ 63. Die Bewegung des Spins in einem variablen Magnetfeld

In einem veränderlichen Magnetfeld wird der Eigendrehimpuls des Teilchens keine Konstante der Bewegung sein. Darum sind Übergänge von einem Quantenzustand in einen anderen möglich.

Wir untersuchen in diesem Paragraphen die Spinbewegung eines Teilchens im variablen Feld, deren Theorie eine wichtige Anwendung bei der Messung der magnetischen Momente der Atomkerne nach der Methode von RABI findet. Das Schema der Versuche von RABI gibt Abb.44 wieder.

Die Magnete A und C bilden ein inhomogenes konstantes Feld, wie in den Versuchen von STERN und GERLACH, aber die Richtungen der Feldgradienten

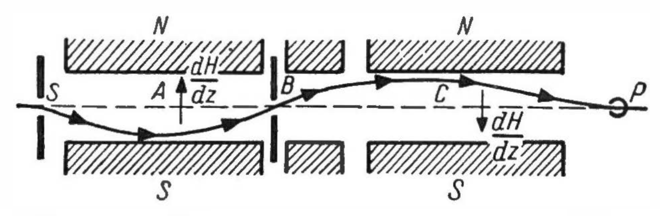


Abb.44. Schema der Versuche zur Messung der magnetischen Momente der Atomkerne (RABI). *S* Quelle des Teilchenstrahls (Spalt), *A* erster Raum mit nichthomogenem konstanten Magnetfeld, *C* der zweite Raum, *B* Raum mit Wechselfeld, *P* Auffänger

sind in den Magneten A und C entgegengerichtet. Beim Durchgang durch das inhomogene Feld in A wird das Teilchen so abgelenkt, daß es nicht in den Auffänger P gelangen kann. Diese Ablenkung wird durch das Feld in C, das das Teilchen in entgegengesetzter Richtung ablenkt, wieder rückgängig gemacht. Die Folge davon ist, daß das Teilchen so in den Auffänger gelangt, als

hätte es sich nur längs einer Geraden (wie bei Abwesenheit von Feldern) fortbewegt.

Ferner befindet sich in dem kleinen Raum B, der zwischen A und C liegt, ein zusätzliches Wechselfeld H_1, das imstande ist, das magnetische Moment des Teilchens umzuklappen. Wenn das magnetische Spinmoment des Teilchens beim Durchgang durch dieses Feld umklappt, so wird die Ablenkung im Feld C die vom Feld A hervorgerufene Ablenkung nicht mehr kompensieren, und die „umgeklappten" Teilchen gelangen nicht mehr in den Auffänger P.

Die Frequenz ω des Zusatzfeldes und seine Stärke H_1 werden so gewählt, daß die Wahrscheinlichkeit des Umklappens des Moments den höchsten und somit der Teilchenstrom im Auffänger P den geringsten Wert erhält. Wie später gezeigt wird, kann man bei bekanntem ω und H_1, die dem Maximum der Umklappwahrscheinlichkeit entsprechen, das magnetische Moment des Teilchens bestimmen.[1]) Diese Methode, das magnetische Moment zu messen, ist sehr genau. Da uns ausschließlich die Spinbewegung interessiert (die Bewegung des Teilchenschwerpunkts läßt sich durch Methoden der klassischen Mechanik beschreiben), so genügt es uns, die SCHRÖDINGERgleichung für die Spinfunktion S (61, 5) anzusetzen. Diese Gleichung hat die Form[2])

$$i h \frac{dS}{dt} = -\mathfrak{H}\mathfrak{M} \cdot S. \tag{63, 1}$$

Der Einfachheit halber nehmen wir an, das Teilchen besitze den Spin $\frac{h}{2}$. Dann wird das magnetische Moment $\mathfrak{M}$ durch eine Matrix mit zwei Zeilen dargestellt:

$$M_x = \mu\sigma_x, \quad M_y = \mu\sigma_y, \quad M_z = \mu\sigma_z, \tag{63, 2}$$

worin $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ die PAULIschen Matrizen (61, 6, 6′) und μ der absolute Wert der Komponente des magnetischen Moments in einer beliebigen Richtung sind. Für Kernteilchen, selbst für die einfachsten Nukleonen, das Proton und Neutron, besteht keine so einfache Beziehung zwischen dem mechanischen Moment $\mathfrak{S}$ und dem magnetischen Moment $\mathfrak{M}$, wie sie für das Elektron bekannt ist (58, 3). Daher betrachten wir μ einfach als eine für das Teilchen charakteristische Konstante. Das Magnetfeld im Raum B nehmen wir, der Versuchsanordnung von RABI entsprechend, wie folgt an[3]):

$$H_x = H_1 \cos\omega t, \quad H_y = H_1 \sin\omega t, \quad H_z = H_0. \tag{63, 3}$$

---

[1]) Das ist nur für die schweren Teilchen (Kerne, Atome), nicht aber für Elektronen möglich. BOHR hat gezeigt, daß das magnetische Moment eines freien Elektrons nach der Methode von STERN-GERLACH überhaupt nicht gemessen werden kann (siehe z. B. [41]).

[2]) Diese Gleichung enthält nicht den Operator der kinetischen Energie, die im gegebenen Fall die kinetische Energie der Eigenrotation des Teilchens sein müßte. Da aber S^2 konstant bleibt, kann auch diese Energie als konstant angenommen werden. Sie braucht daher nicht in die Formel eingeführt zu werden.

[3]) Bei den Versuchen von RABI war die variable Komponente des Magnetfeldes in Wirklichkeit linear polarisiert. Für die Berechnungen ist es aber bequemer, ein in der xy-Ebene zirkular polarisiertes Feld anzunehmen. Die Ergebnisse sind nicht wesentlich verschieden.

Setzen wir (63, 2) und (63,3) in die Gleichung (63, 1) ein und benutzen wir die PAULIsche Matrixform (59, 9 , 9′) sowie die Regeln der Wirkung dieser Matrizen auf die Spinfunktionen, so finden wir die Formel für die Komponenten S_1 und S_2 der Spinfunktion (die erste gehört zu $M_z = +\mu$, die zweite zu $M_z = -\mu$):

$$i h \frac{d S_1}{dt} = -\mu H_0 S_1 - \mu H_1 e^{-i\omega t} S_2, \qquad (63, 4)$$

$$i h \frac{d S_2}{dt} = +\mu H_0 S_2 - \mu H_1 e^{i\omega t} S_1. \qquad (63, 4')$$

Wir nehmen an, daß in dem Augenblick, in dem das Teilchen in das Wechselfeld eintritt ($t = 0$), sein magnetisches Moment parallel zur z-Achse gerichtet ist, so daß bei $t = 0$ gilt:

$$S_1 = 1, S_2 = 0.$$

Wir setzen an:

$$\nu = \frac{2\mu H_0}{h}, \quad \Delta = \frac{H_1}{2 H_0}. \qquad (63, 5)$$

Dann können die Gleichungen (63, 4, 4′) in folgende Form gebracht werden:

$$\frac{d S_1}{dt} = \frac{i\nu}{2} S_1 + i\nu \Delta e^{-i\omega t} S_2, \qquad (63, 6)$$

$$\frac{d S_2}{dt} = -\frac{i\nu}{2} S_2 + i\nu \Delta e^{i\omega t} S_1. \qquad (63, 6')$$

Differenzieren wir (63, 6′) nach der Zeit, so können wir unter Benutzung von (63, 6) die Funktion S_1 eliminieren. Zugleich fällt auch der variable Koeffizient $e^{i\omega t}$ fort. Nach einfacher Rechnung erhalten wir die Gleichung für S_2:

$$\frac{d^2 S_2}{dt^2} = -\left(\frac{\omega\nu}{2} + \nu^2 \Delta^2 + \frac{\nu^2}{4}\right) S_2 + i\omega \frac{d S_2}{dt}. \qquad (63, 7)$$

Wir lösen diese Gleichung durch die Substitution $S_2 = a e^{i\Omega t}$. Dann erhalten wir eine Gleichung zur Bestimmung der Frequenz Ω:

$$\Omega^2 - \Omega\omega - \left(\frac{\omega\nu}{2} + \nu^2\Delta^2 + \frac{\nu^2}{4}\right) = 0. \qquad (63, 8)$$

Setzt man

$$q^2 = \frac{\nu^2 + 4\Delta^2\nu^2}{\omega^2} = \frac{1}{\omega^2}\left(\frac{\mu^2 H_0^2}{I^2} + \frac{\mu^2 H_1^2}{I^2}\right), \qquad (63, 9)$$

worin $I = \frac{h}{2}$ die Spinkomponente ist, und führt man $\operatorname{tg}\vartheta = \frac{H_1}{H_0}$ ein, so kann man sich leicht davon überzeugen, daß

$$\Omega = +\frac{\omega}{2} \pm \frac{\omega}{2}(1 + q^2 + 2q\cos\vartheta)^{\frac{1}{2}} = +\frac{\omega}{2} \pm \delta \qquad (63, 10)$$

ist. Die allgemeine Lösung für S_2 ist daher

$$S_2(t) = a_1 e^{\frac{i\omega t}{2} + i\delta t} + a_2 e^{\frac{i\omega t}{2} - i\delta t}. \qquad (63, 11)$$

Den Anfangsbedingungen entsprechend muß $a_1 = -a_2 = \frac{A}{2i}$ genommen werden, so daß

$$S_2(t) = A e^{i\frac{\omega t}{2}} \sin\delta t. \qquad (63, 11')$$

Die Amplitude A ermittelt sich endgültig aus der Bedingung $S_1(0) = 1$. Setzen wir (63, 11′) in (63, 6′) für $t = 0$ ein, so finden wir $A = \frac{i\nu\Delta}{\delta}$. Daher ist

$$S_2(t) = \frac{i\nu\Delta}{\delta} e^{i\omega t} \sin\delta t. \qquad (63, 12)$$

Die Wahrscheinlichkeit, im Zeitpunkt t das magnetische Moment $\mathfrak{M}_z$ gleich $-\mu$ zu finden, ist

$$\left.\begin{aligned} P(t) = |S_2(t)|^2 &= \frac{\nu^2\Delta^2}{\delta^2}\sin^2\delta t \\ &= \frac{\sin^2\vartheta}{1+q^2+2q\cos\vartheta}\sin^2\left\{\frac{\omega}{2}\left(1+q^2+2q\cos\vartheta\right)^{\frac{1}{2}} t\right\}. \end{aligned}\right\} \qquad (63, 13)$$

Die Zeit t ist im Versuch von Rabi gleich der Zeit, in der das Teilchen den Raum B durchfliegt. Ist die Teilchengeschwindigkeit gleich v und die Länge des Raumes B gleich l, so ist $t = \frac{l}{v}$.

Beim Versuch wählt man $q = 1$ und $\delta t = \frac{\pi}{2}$ (um das Maximum der Umklappwahrscheinlichkeit $P(t)$ zu erhalten). Daraus läßt sich leicht abschätzen, daß bei $v \approx 10^5$ cm/s und $l = 1$ cm die Frequenz ω des Wechselfeldes gleich 10^6 Hz ist.

Zur Beurteilung der Genauigkeit dieser hervorragenden Methode weisen wir darauf hin, daß mit der Methode von Rabi die magnetischen Momente μ des Protons (p) und Neutrons (n) gemessen und folgende Werte erhalten wurden: $\mu_p = 2{,}7896 \pm 0{,}0002$, $\mu_n = 1{,}935 \pm 0{,}02$ (in Einheiten des Bohrschen Kernmagnetons $\frac{eh}{2Mc}$, wo M die Masse des Protons ist. Dieses Magneton ist der 1842ste Teil des magnetischen Moments des Elektrons).

§ 64. Die Eigenschaften des Gesamtdrehimpulses

Wir sahen, daß sowohl das Bahnmoment $\mathfrak{m}$ wie das Spinmoment $\mathfrak{s}$ Größen darstellen, die nur diskrete Quantenwerte annehmen. Wir untersuchen jetzt den Gesamtdrehimpuls, der die Summe des Bahn- und Spinmoments darstellt.

Den Operator des Gesamtmoments bestimmen wir als die Summe der Operatoren der Momente $\mathfrak{m}$ und $\mathfrak{s}$:

$$\mathfrak{j} = \mathfrak{m} + \mathfrak{s}, \tag{64, 1}$$

$$j_x = m_x + s_x, \quad j_y = m_y + s_y, \quad j_z = m_z + s_z. \tag{64, 1'}$$

Wir wollen zeigen, daß die Operatoren der Komponenten des Gesamtdrehimpulses den gleichen Vertauschungsregeln (25, 5) folgen wie die Komponenten m_x, m_y, m_z des Bahnmoments. Dazu bemerken wir, daß $\mathfrak{m}$ und $\mathfrak{s}$ vertauschbar sind, da der Operator $\mathfrak{m}$ auf die Koordinaten einwirkt, der Operator $\mathfrak{s}$ aber nicht. Daher ist

$$\left.\begin{aligned} j_x j_y - j_y j_x &= (m_x + s_x)(m_y + s_y) - (m_y + s_y)(m_x + s_x) \\ &= m_x m_y - m_y m_x + s_x s_y - s_y s_x = ih m_z + ih s_z \end{aligned}\right\} \tag{64, 2}$$

[letzteres infolge (25, 5) und (59, 1)]. Somit folgt

$$j_x j_y - j_y j_x = ih j_z, \tag{64, 3}$$

$$j_y j_z - j_z j_y = ih j_x, \tag{64, 3'}$$

$$j_z j_x - j_x j_z = ih j_y \tag{64, 3''}$$

(die beiden letzten Gleichungen erhält man aus der ersten durch zyklische Vertauschung).

Wir suchen jetzt den Operator $\mathfrak{j}^2$ des Quadrates des Gesamtdrehimpulses. Wir haben

$$\mathfrak{j}^2 = (\mathfrak{m} + \mathfrak{s})^2 = \mathfrak{m}^2 + \mathfrak{s}^2 + 2\mathfrak{m}\mathfrak{s} = \mathfrak{m}^2 + \mathfrak{s}^2 + 2(m_x s_x + m_y s_y + m_z s_z). \tag{64, 4}$$

Der Operator $\mathfrak{j}^2$ ist mit jeder Komponente von $\mathfrak{j}$ vertauschbar. Betrachten wir z. B. die Projektion auf die z-Achse $j_z = m_z + s_z$. Da m_z mit $\mathfrak{m}^2$, $\mathfrak{s}^2$ und s_z mit $\mathfrak{m}^2$, $\mathfrak{s}^2$ vertauschbar sind, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \mathfrak{j}^2 j_z - j_z \mathfrak{j}^2 &= 2(m_x s_x + m_y s_y + m_z s_z)(m_z + s_z) \\ &\quad - 2(m_z + s_z)(m_x s_x + m_y s_y + m_z s_z). \end{aligned}$$

Multiplizieren wir hier die Klammern aus, so finden wir

$$\begin{aligned} \mathfrak{j}^2 j_z - j_z \mathfrak{j}^2 &= 2\{(m_x m_z - m_z m_x) s_x + (m_y m_z - m_z m_y) s_y \\ &\quad + m_x(s_x s_z - s_z s_x) + m_y(s_y s_z - s_z s_y)\}. \end{aligned}$$

Berücksichtigen wir nun die Beziehungen (25, 5) und (59, 1), so erhalten wir endgültig

$$\mathfrak{j}^2 j_z - j_z \mathfrak{j}^2 = 2\{-ih m_y s_x + ih m_x s_y + m_x(-ih s_y) + m_y(+ih s_x)\} = 0.$$

Auf gleiche Weise wird die Behauptung auch für die beiden anderen Komponenten bewiesen. Somit sind die Gleichungen

$$\mathfrak{j}^2 j_x - j_x \mathfrak{j}^2 = 0, \tag{64, 5}$$

$$\mathfrak{j}^2 j_y - j_y \mathfrak{j}^2 = 0, \tag{64, 5'}$$

$$\mathfrak{j}^2 j_z - j_z \mathfrak{j}^2 = 0 \tag{64, 5''}$$

von der gleichen Form wie (25, 6). Daraus folgt, daß der Operator $\mathfrak{j}^2$ und der Operator einer beliebigen (aber nur einer) Komponente, beispielsweise j_z, gleichzeitig auf Diagonalform gebracht werden können und somit die Größen $\mathfrak{j}^2$ und j_z zu den *gleichzeitig meßbaren* Größen gehören.

Ebenso leicht ist zu erkennen, daß der Operator $\mathfrak{j}^2$ mit den Operatoren $\mathfrak{m}^2$ und $\mathfrak{s}^2$ vertauschbar ist. Nehmen wir die Formel (64, 4), so sehen wir unmittelbar diese Eigenschaft des Operators $\mathfrak{j}^2$, da $\mathfrak{m}^2$ mit $\mathfrak{m}^2$, m_x, m_y, m_z und s_x, s_y, s_z und $\mathfrak{s}^2$ vertauschbar ist. In gleicher Weise ist $\mathfrak{s}^2$ als Einheitsmatrix, die mit $\frac{3h^2}{4}$ multipliziert ist [siehe 59, 13)], mit $\mathfrak{s}_x$, $\mathfrak{s}_y$ und $\mathfrak{s}_z$ vertauschbar. Daher ist

$$\mathfrak{j}^2\mathfrak{m}^2 - \mathfrak{m}^2\mathfrak{j}^2 = 0, \tag{64, 6}$$

$$\mathfrak{j}^2\mathfrak{s}^2 - \mathfrak{s}^2\mathfrak{j}^2 = 0. \tag{64, 6'}$$

Folglich stellen $\mathfrak{j}^2$, $\mathfrak{m}^2$ und $\mathfrak{s}^2$ ebenfalls *gleichzeitig meßbare Größen* dar. Aus (64, 4) haben wir

$$\mathfrak{m}\mathfrak{s} = \frac{1}{2}(\mathfrak{j}^2 - \mathfrak{m}^2 - \mathfrak{s}^2). \tag{64, 7}$$

Da $\mathfrak{m}\mathfrak{s}$ aus gleichzeitig meßbaren Größen gebildet ist, so wird das skalare Produkt $\mathfrak{m}\mathfrak{s}$ gleichzeitig mit $\mathfrak{j}^2$, $\mathfrak{m}^2$ und $\mathfrak{s}^2$ meßbar sein.

Berücksichtigen wir, daß

$$\mathfrak{m}\mathfrak{s} + \mathfrak{s}^2 = \mathfrak{j}\mathfrak{s}, \tag{64, 8}$$

so erhalten wir aus (64, 7) ein weiteres skalares Produkt $\mathfrak{j}\mathfrak{s}$:

$$\mathfrak{j}\mathfrak{s} = \frac{1}{2}(\mathfrak{j}^2 - \mathfrak{m}^2 + \mathfrak{s}^2). \tag{64, 9}$$

Wir werden später zeigen, daß das Quadrat des Gesamtmoments $\mathfrak{j}^2$ und seine Komponente j_z in einer beliebigen Richtung analog dem Bahnmoment, aber halbzahlig gequantelt sind. Für die entsprechenden Eigenwerte gilt

$$\mathfrak{j}^2 = h^2 j(j+1), \quad j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \ldots; \tag{64, 10}$$

$$j_z = h m_j, \quad m_j = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \ldots, \pm j, \tag{64, 11}$$

wobei die Quantenzahl j, die die Eigenwerte des Gesamtmoments bestimmt, mit der Bahnzahl l und der Spinzahl l_s (59, 14) zusammenhängt:

$$j = l + l_s \quad \text{oder} \quad j = |l - l_s| \tag{64, 12}$$

Aus den Formeln für die Eigenwerte von $\mathfrak{j}^2$ (64, 10), $\mathfrak{m}^2$ (25, 21) und $\mathfrak{s}^2$ (59, 14) erhalten wir die in der Spektroskopie wichtigen Ausdrücke für die Eigenwerte von $\mathfrak{m}\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{j}\mathfrak{s}$:

$$\mathfrak{m}\mathfrak{s} = \frac{h^2}{2}[j(j+1) - l(l+1) - l_s(l_s+1)], \tag{64, 13}$$

$$\mathfrak{j}\mathfrak{s} = \frac{h^2}{2}[j(j+1) - l(l+1) + l_s(l_s+1)]. \tag{64, 14}$$

Wir werden diese Formeln später bei der Theorie des zusammengesetzten ZEEMAN-Effekts anwenden.

Wir wenden uns jetzt dem Beweis der Formeln (64, 10) und (64, 11) zu. Die Gleichung für die Eigenfunktionen von $\mathfrak{j}^2$ besitzt die Form

$$\mathfrak{j}^2 \Psi = j^2 \Psi, \tag{64, 15}$$

worin unter Ψ die Spalte I

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix} \tag{64, 16}$$

zu verstehen ist.

Unter Benutzung von (64, 4), (59, 13) und (59, 12) finden wir die Gleichung (64, 15) in entwickelter Form:

$$\left.\begin{aligned} &\mathfrak{m}^2 \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix} + \frac{3}{4} h^2 \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix} + 2 \left\{ m_x \frac{h}{2} \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} + m_y \frac{h}{2} \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix} + \right. \\ &\quad \left. + m_z \frac{h}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \right\} \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix} = j^2 \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix}. \end{aligned}\right\} \tag{64, 17}$$

Führen wir hier die Multiplikation und Addition der Matrizen durch, so erhalten wir

$$\begin{vmatrix} \mathfrak{m}^2 \psi_1 + \frac{3}{4} h^2 \psi_1 + h m_z \psi_1 + h (m_x - i m_y) \psi_2 & 0 \\ \mathfrak{m}^2 \psi_2 + \frac{3}{4} h^2 \psi_2 - h m_z \psi_2 + h (m_x + i m_y) \psi_1 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} j^2 \psi_1 & 0 \\ j^2 \psi_2 & 0 \end{vmatrix} \tag{64, 18}$$

und schließlich durch Gleichsetzen der Elemente zwei Gleichungen:

$$\mathfrak{m}^2 \psi_1 + \frac{3}{4} h^2 \psi_1 + h m_z \psi_1 + h (m_x - i m_y) \psi_2 = j^2 \psi_1, \tag{64, 19}$$

$$\mathfrak{m}^2 \psi_2 + \frac{3}{4} h^2 \psi_2 - h m_z \psi_2 + h (m_x + i m_y) \psi_1 = j^2 \psi_2. \tag{64, 19'}$$

Die Gleichungen lassen sich leicht auflösen mit dem Ansatz

$$\psi_1 = a\, Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad \psi_2 = b\, Y_{l, m+1}(\vartheta, \varphi), \tag{64, 20}$$

worin $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ Kugelfunktion und a und b unbestimmte Koeffizienten sind. Wir haben dann

$$\mathfrak{m}^2 \psi_1 = h^2 l(l+1)\, \psi_1, \quad m_z \psi_1 = h m \psi_1, \tag{64, 21}$$

$$\mathfrak{m}^2 \psi_2 = h^2 l(l+1)\, \psi_2, \quad m_z \psi_2 = h(m+1)\, \psi_2 \tag{64, 21'}$$

und ferner

$$(m_x - i m_y)\, Y_{lm} = -h \sqrt{(l+m)(l-m+1)}\, Y_{l, m-1}, \tag{64, 22}$$

$$(m_x + i m_y)\, Y_{lm} = -h \sqrt{(l-m)(l+m+1)}\, Y_{l, m+1}. \tag{64, 22'}$$

Die beiden letzten Gleichungen erhält man auf Grund der Eigenschaften der Kugelfunktionen.[1])

[1]) Siehe Anhang V, die Formeln (33, 34).

Setzen wir ψ_1 und ψ_2 aus (64, 20) in die Gleichungen (64, 19) ein und benutzen wir (64, 21) und (64, 22), so erhalten wir nach Kürzung der ersten Gleichung durch $\hbar^2 Y_{lm}$ und der zweiten durch $\hbar^2 Y_{l,m+1}$

$$\left[l(l+1)+\frac{3}{4}+m\right]a-\sqrt{(l+m+1)(l-m)}\,b=\lambda a, \qquad (64, 23)$$

$$\left[l(l+1)+\frac{3}{4}-m-1\right]b-\sqrt{(l+m+1)(l-m)}\,a=\lambda b, \qquad (64, 23')$$

worin

$$\lambda=\frac{\mathfrak{j}^2}{\hbar^2}. \qquad (64, 24)$$

Damit diese Gleichungen von Null verschiedene Lösungen haben, muß ihre Determinante gleich Null sein:

$$\begin{vmatrix} l(l+1)+\frac{3}{4}+m-\lambda & -\sqrt{(l+m+1)(l-m)} \\ -\sqrt{(l+m+1)(l-m)} & l(l+1)+\frac{3}{4}-m-1-\lambda \end{vmatrix}=0. \qquad (64, 25)$$

Daraus finden wir zwei Wurzeln:

$$\lambda=\left(l+\frac{1}{2}\right)^2\pm\left(l+\frac{1}{2}\right). \qquad (64, 26)$$

Setzen wir sie (64, 24) gleich, so erhalten wir die gesuchten Eigenwerte von $\mathfrak{j}^2$:

$$\mathfrak{j}^2=\hbar^2\left(l+\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{3}{2}\right), \qquad (64, 27)$$

$$\mathfrak{j}^2=\hbar^2\left(l-\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{1}{2}\right). \qquad (64, 27')$$

Der erste Ausdruck entspricht der Summe, der zweite der Differenz des Bahn- und Spinmoments. Setzen wir den Wert für λ in die Gleichungen (64, 23) ein und lösen sie auf, so finden wir a und b und damit auch die Eigenfunktionen (64, 20). Dabei normieren wir sie so, daß $a^2+b^2=1$.

Einfache Rechenoperationen führen zu folgenden Eigenfunktionen:
zum Eigenwert (64, 27):

$$\psi_1=\sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}\,Y_{lm}, \quad \psi_2=-\sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}\,Y_{l,m+1}; \qquad (64, 28)$$

zum Eigenwert (64, 27'):

$$\psi_1=\sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}\,Y_{lm}, \quad \psi_2=\sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}\,Y_{l,m+1}. \qquad (64, 28')$$

Wie wir sehen, sind die Lösungen entartet. Tatsächlich kann man bei gegebenem l verschiedene Zahlen für $m (m=0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l)$ wählen, und der Eigenwert von $\mathfrak{j}^2$ hängt nicht von m ab. Die Ursache dieser Entartung liegt darin, daß bei gegebener Größe des Drehimpulsquadrates $\mathfrak{j}^2$ für dieses verschiedene Raumrichtungen möglich sind. Um sich davon zu überzeugen, wollen wir beweisen, daß die Lösungen (64, 28) und (64, 28')

zugleich auch Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{j}_z$ der Komponente des Gesamtdrehimpulses in der z-Richtung sind.

Die Gleichung für die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{j}_z$ lautet ja

$$\boldsymbol{j}_z \psi = j_z \psi \tag{64, 29}$$

oder in entwickelter Form

$$(\boldsymbol{m}_z + \boldsymbol{s}_z)\,\psi = \left\{\boldsymbol{m}_z + \frac{h}{2}\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}\right\}\begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix} = j_z \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix}.$$

Daraus erhalten wir unter Benutzung von (64, 21)

$$\begin{Vmatrix} \left(hm + \frac{h}{2}\right)\psi_1 & 0 \\ \left(hm + h - \frac{h}{2}\right)\psi_2 & 0 \end{Vmatrix} = h\left(m + \frac{1}{2}\right)\begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix} = j_z \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix}, \tag{64, 30}$$

d. h., unsere Lösungen gehören zum Eigenwert

$$j_z = h\left(m + \frac{1}{2}\right). \tag{64, 31}$$

Wenden wir uns nun den Lösungen (64, 28) und (64, 28′) zu, so sehen wir, daß in der ersten Lösung m die Werte $m = -(l+1)$ (wobei $\psi_1 = 0$), $-l, -l+1, \ldots 0, 1, 2, \ldots, l$, und in der zweiten die Werte $m = -l, -l+1, \ldots 0, 1, 2, \ldots (l-1)$ durchlaufen kann (bei $m = l$ sind $\psi_1 = \psi_2 = 0$). Führen wir jetzt die Quantenzahl $j = l + \frac{1}{2} = l + l_s$ oder $j = |l - l_s| = \left|l - \frac{1}{2}\right|$ ein, so können wir (64, 27) und (64, 27′) in der Form von (64, 10) darstellen. Schließlich führen wir auf Grund des über die möglichen Werte von m bei gegebenem l Gesagten den Ausdruck $m_j = m + \frac{1}{2}$ ein und erhalten die Formel (64, 11).

§ 65. Die Numerierung der Terme unter Berücksichtigung des Elektronenspins. Die Multiplettstruktur der Spektren

Wir kennzeichneten den Zustand eines Elektrons, das sich in einem Zentralfeld bewegt, durch die drei Quantenzahlen n, l, m. Die Energieniveaus E_{nl} dieses Elektrons waren durch zwei Quantenzahlen n, l bestimmt. Dabei ließen wir den Elektronenspin völlig unberücksichtigt. Berücksichtigen wir auch den Spin, so wird der Zustand $\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$ verdoppelt sein, da zwei Spinrichtungen möglich sind:

$$s_z = hm_s, \quad m_s = \pm\frac{1}{2}. \tag{65, 1}$$

Somit tritt zu den drei Quantenzahlen, die den Zustand des Elektronenschwerpunkts bestimmen, noch eine vierte, m_s, hinzu, die den Spin des Elektrons bestimmt. Unter Berücksichtigung des Spins setzen wir für die Wellenfunktion des Elektrons $\psi_{nlmm_s}(r, \vartheta, \varphi, s_z)$. Da wir jetzt die Wechselwirkung des

Spins mit der Bahnbewegung nicht berücksichtigen, so kann nach (60, 5) diese Formel in folgender Form dargestellt werden:

$$\psi_{n l m m_s}(r, \vartheta, \varphi, s_z) = \psi_{n l m}(r, \vartheta, \varphi)\, S_{m_s}(s_z) \tag{65, 2}$$

(wobei wir den Index α der Funktion S diesmal durch m_s ersetzen). Das entsprechende Energieniveau ist

$$E = E_{n l}. \tag{65, 3}$$

Die vier Quantenzahlen können folgende Werte annehmen:

$$n = 1, 2, 3, \ldots, \quad 0 \leqslant l \leqslant n-1, \quad -l \leqslant m \leqslant l, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}. \tag{65, 4}$$

Für jeden Term $E_{n l}$ haben wir $2l + 1$ Zustände, die sich durch die Richtung des Bahndrehimpulses unterscheiden. Jeder von ihnen zerfällt seinerseits in zwei durch den Spin unterschiedene Zustände. Insgesamt haben wir also $2(2l + 1)$ Zustände. Es besteht somit eine $2(2l + 1)$-fache Entartung.

Berücksichtigt man jetzt noch die schwache Wechselwirkung des Spins mit dem Magnetfeld der Bahnströme, so wird die Zustandsenergie außerdem noch von der Richtung des Spins $\mathfrak{s}$ gegenüber dem Bahndrehimpuls $\mathfrak{m}$ abhängen. Wir führen hier die Berechnung dieser Wechselwirkung nicht durch, da die Korrektur für die Wechselwirkung zwischen Spin und Bahnbewegung von der gleichen Größenordnung ist wie die Korrektur, die aus der Abhängigkeit der Elektronenmasse von der Geschwindigkeit folgt. Die richtige Ausrechnung der Niveauaufspaltung fordert also in diesem Falle eine relativistische Gleichung für die Elektronenbewegung, deren Behandlung über den Rahmen dieses Lehrganges hinausgeht.[1]) Wir begnügen uns mit einer qualitativen Analyse dieser Aufspaltung und der Abschätzung ihrer Größe. Das magnetische Moment $\mathfrak{M}_B$ des Elektrons bewegt sich im Feld $\mathfrak{H}_l$ des Bahnstroms. Seine Energie ist in diesem Feld gleich

$$\Delta E = -\mathfrak{M}_B \mathfrak{H}_l. \tag{65, 5}$$

Die Größe des Magnetfeldes $\mathfrak{H}_l$ können wir als das Magnetfeld eines den Bahnströmen äquivalenten Dipols, d.h. eines Dipols mit dem Moment $\mathfrak{M}_l$ auffassen. Dieses Feld ist[2])

$$\mathfrak{H}_l = \frac{3\,\mathfrak{M}_l \mathfrak{r} \cdot \mathfrak{r}}{r^5} - \frac{\mathfrak{M}_l}{r^3}, \tag{65, 6}$$

worin $\mathfrak{r}$ der die beiden Dipole $\mathfrak{M}_l$ und $\mathfrak{M}_B$ verbindende Radiusvektor ist. Da uns nur die Größenordnung von ΔE interessiert, so können wir $H_l \approx \frac{M_l}{a^3}$ annehmen, worin a eine Länge von der Größenordnung inneratomarer Abstände (10^{-8} cm) ist. Dann folgt

$$\Delta E \approx \frac{M_B M_l}{a^3} \cos(\mathfrak{M}_B, \mathfrak{H}_l). \tag{65, 7}$$

[1]) Siehe [16]. Die Berechnung der Aufspaltung bringt [4].

[2]) Siehe z. B. [56].

Die Momente $\mathfrak{M}_l$, $\mathfrak{M}_B$ sind der Größenordnung nach gleich dem BOHRschen Magneton ($9 \cdot 10^{-21}$ cgs-Einheiten), und $\cos(\mathfrak{M}, \mathfrak{H})$ kann infolge der Eigenschaften des Spins nur zwei Werte (± 1) annehmen (je nachdem, ob er mit dem Feld $\mathfrak{H}_l$ oder diesem entgegengesetzt gerichtet ist). Setzen wir die Zahlenwerte in (65, 7) ein, so erhalten wir für $\Delta E \approx \pm 8.10^{-17}$ erg. Diese Größe ist klein im Vergleich zu den Energieunterschieden zwischen den Niveaus, die sich durch die Zahlen n, l voneinander unterscheiden, und daher liegen die entstehenden neuen Spektrallinien nahe beieinander. Für das in § 58 erwähnte Dublett des Na (Linien 5896 Å und 5890 Å) ist $\Delta E = 2{,}8.10^{-15}$ erg.

Die Multiplizität der Spektrallinien läßt sich also durch die Richtungsunterschiede des magnetischen Spinmomentes gegenüber dem inneren Magnetfeld des Atoms erklären.

Aus dem Dargelegten geht hervor, daß bei Atomen mit nur einem Leuchtelektron nur Dubletts (Doppellinien) entsprechend den beiden Richtungen des Elektronenspins möglich sind. Diese Schlußfolgerung aus der Theorie wird durch die Spektraldaten vollauf bestätigt.[1])

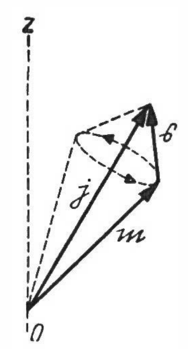


Abb. 45
Die Addition des Spin- und des Bahnmoments und ihre Präzession um die Richtung des Gesamtmoments $\mathfrak{j}$

Wenden wir uns jetzt der Numerierung der Atomniveaus unter Berücksichtigung der Multiplettstruktur zu. Bei der Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn besitzt weder das Bahnmoment $\mathfrak{m}$ noch das Spinmoment $\mathfrak{s}$ im Zustand mit einer bestimmten Energie einen bestimmten Wert (sie sind nicht mit dem HAMILTONoperator vertauschbar). Nach der klassischen Mechanik hätten wir eine Präzession der Vektoren $\mathfrak{m}$ und $\mathfrak{s}$ um das Gesamtmoment

$$\mathfrak{j} = \mathfrak{m} + \mathfrak{s}, \tag{65, 8}$$

wie das in Abb. 45 gezeigt wird.[2]) Das Gesamtmoment bleibt dabei konstant. Entsprechendes gilt auch in der Quantenmechanik. Bei Berücksichtigung der Spinwechselwirkung besitzt nur das Gesamtmoment $\mathfrak{j}$ im Zustand mit einer gegebenen Energie einen bestimmten Wert (es ist mit dem HAMILTONoperator H vertauschbar). Daher hat bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung die Klassifizierung nach den Werten des Gesamtmoments $\mathfrak{j}$ zu erfolgen.

Wie im vorigen Paragraphen gezeigt wurde, wird das Gesamtmoment nach den gleichen Regeln wie das Bahnmoment gequantelt. Führt man nämlich die Quantenzahl j ein, die das Gesamtmoment $\mathfrak{j}$ bestimmt, so gilt

$$\mathfrak{j}^2 = h^2 j(j+1), \tag{65, 9}$$

und die Komponente von $\mathfrak{j}$ in einer willkürlichen z-Richtung besitzt den Wert

$$j_z = h m_j, \tag{65, 10}$$

---

[1]) Näheres siehe [24].

[2]) Einzelheiten über die halbklassische Theorie siehe [11].

wobei

$$j = l + l_s, \quad l_s = \frac{1}{2} \tag{65, 11}$$

ist, wenn das Spinmoment zum Bahnmoment parallel, und

$$j = |l - l_s|, \tag{65, 12}$$

wenn beide zueinander antiparallel sind. Ähnlich ist die Quantenzahl m_j, die die Projektion von $\mathfrak{j}$ auf die z-Richtung bestimmt, gleich

$$m_j = m + m_s, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}. \tag{65, 13}$$

Da l, m ganze und l_s, m_s halbe Zahlen sind, so ist

$$j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \ldots, \quad m_j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \ldots, \pm j. \tag{65, 14}$$

Der Energieterm wird je nach der Richtung des Spins verschieden sein, und zwar verschieden für $j = l + \frac{1}{2}$ und $j = l - \frac{1}{2}$. *Daher müssen in diesem Fall die Energieniveaus durch die Werte der Hauptquantenzahl n, der Bahnzahl l und der Zahl j charakterisiert werden, die das Gesamtmoment bestimmt*, d.h., in diesem Fall ist

$$E = E_{nlj}. \tag{65, 15}$$

Die Wellenfunktionen werden von der Spinvariablen s_z abhängen und für verschiedene j verschieden sein:

$$\psi_{nljm_j} = \psi_{nljm_j}(r, \vartheta, \varphi, s_z). \tag{65, 16}$$

(In diesem Fall werden die Variablen r, ϑ, φ und s_z nicht separiert.) Die Energieniveaus liegen bei gegebenem l und verschiedenem j nahe beieinander, denn es handelt sich hier um den Unterschied in der Wechselwirkungsenergie zwischen Spin und der Bahnbewegung bei zwei verschiedenen Spinrichtungen. Die vier Zahlen n, l, j und m_j können folgende Werte annehmen:

$$n = 1, 2, 3, \ldots, \tag{65, 17}$$

$$0 \leq l \leq n - 1, \tag{65, 17'}$$

$$j = l + l_s \quad \text{oder} \quad |l - l_s|, \quad l_s = \frac{1}{2}, \tag{65, 17''}$$

$$-j \leq m_j \leq j. \tag{65, 17'''}$$

Die Größe des Bahnmoments l wird (wie wir bereits erklärten) in der Spektroskopie durch Buchstaben gekennzeichnet:

$$s(l = 0), \quad p(l = 1), \quad d(l = 2), \quad f(l = 3), \ldots$$

Die Hauptquantenzahl n wird vor den Buchstaben gesetzt. Rechts unten wird die Zahl j angegeben. Das Niveau (der Term) mit z. B. $n = 3, l = 1, j = \frac{3}{2}$ wird daher wie folgt bezeichnet: $3p_{\frac{3}{2}}$. Mitunter wird noch ein Zeichen hinzugefügt: $3^2p_{\frac{3}{2}}$. Die Zwei links oben zeigt an, daß der Term $3^2p_{\frac{3}{2}}$ zu den Dubletts (Doppelterms) gehört. Im Fall eines einzigen Leuchtelektrons ist diese Angabe überflüssig, da dann alle Niveaus Dubletts sind ($j = l + l_s$ und $j = |l - l_s|$, ausgenommen natürlich die s-Niveaus, wo $l = 0$).

Bei der Untersuchung des Heliums werden wir einer komlizierteren Multiplettstruktur begegnen. Dort bestehen infolge der Existenz zweier Elektronen einfache Terme (Singuletts) und dreifach aufgespaltene Terme (Tripletts) (s. § 122). Um diese Fälle zu unterscheiden, wird der die Multiplizität des Niveaus angebende Index beibehalten. *Das Niveau also, das nach der üblichen Methode* (65, 15) *mit* $E_{3,1,\frac{3}{2}}$ *bezeichnet wurde, wird spektroskopisch durch* $3^2p_{\frac{3}{2}}$ *gekennzeichnet.*

Abb. 46. Die Multiplettstruktur des $2p$-Terms des Natriumatoms. (Die Linien 5889,963 Å und 5895,30 Å bilden das bekannte Natriumdublett, die gelben Linien D_2 und D_1.) Der $2s$-Term ist von den $2p$-Termen weit entfernt, wie das in wasserstoffähnlichen Atomen sein muß (die $|p|$-Entartung ist aufgehoben)

Auf Abb. 46 ist das Schema der Niveaus eines wasserstoffähnlichen Atoms (d. h. eines Atoms mit einem Leuchtelektron) wiedergegeben unter Berücksichtigung der Multiplettstruktur. Dort sind auch die Quantenzahlen und die spektroskopischen Bezeichnungen angeführt.

Zu jedem der untersuchten Niveaus E_{nlj} gehören $2j + 1$ Zustände, die sich durch die Zahl m_j, d. h. durch die räumliche Richtung des Gesamtdrehimpulses unterscheiden. Nur bei Anlegen eines äußeren Feldes können diese zusammenfallenden Niveaus getrennt werden (s. die Theorie des zusammengesetzten Zeeman-Effekts, § 74). Bei Abwesenheit eines solchen Feldes haben wir eine $(2j + 1)$-fache Entartung. So besitzt der $2s_{\frac{1}{2}}$-Term eine zweifache Entartung, d. h., es gibt zwei Zustände, die sich durch die Spinrichtung unterscheiden. Der $2p_{\frac{3}{2}}$-Term besitzt eine vierfache Entartung entsprechend den Richtungen von j:

$$m_j = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}.$$

XI. Die Störungstheorie

§ 66. Problemstellung

Nur in sehr wenigen Fällen läßt sich die Aufgabe der Bestimmung von Energieniveaus (d.h., die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Energieoperators H sind aufzufinden) mit Hilfe der in der Mathematik bekannten Funktionen lösen. Für die meisten Probleme der Atommechanik gibt es keine so einfachen Lösungen. Daher sind die sehr oft vorkommenden Fälle von besonderer Bedeutung, wo das fragliche Problem auf ein einfacheres mit den bekannten Eigenwerten E_n^0 und Eigenfunktionen ψ_n^0 zurückgeführt werden kann. Diese Möglichkeit ist in jenen Fällen gegeben, wo der Energieoperator H des zu untersuchenden Systems sich nur wenig von dem Operator H^0 eines einfacheren Systems unterscheidet.

Die genaue Bedeutung des Ausdrucks „die Operatoren unterscheiden sich nur wenig" wird aus dem Folgenden klar werden. Jetzt führen wir die Fälle auf, die in den Kreis der angenähert lösbaren Aufgaben gehören.

Nehmen wir an, wir kennen die Wellenfunktionen und Energieniveaus der Elektronen, die sich im Atom bewegen. Uns interessiert, wie sich die Energieniveaus und Wellenfunktionen ändern, wenn wir das Atom in ein äußeres elektrisches oder magnetisches Feld bringen.

Die bei den Experimenten erreichbaren Felder sind meist klein im Vergleich zum inneratomaren COULOMBfeld.[1]) Die Wirkung des äußeren Feldes kann als kleine Korrektur oder, wie wir uns ausdrücken werden, als *Störung* betrachtet werden (dieser Ausdruck ist der Himmelsmechanik entlehnt und wurde ursprünglich angewandt, um den von einem Planeten auf einen anderen ausgeübten Einfluß zu bezeichnen). Auf gleiche Weise können auch die schwachen Wechselwirkungen der Elektronen innerhalb des Atoms, z.B. die magnetischen, in manchen Fällen aber auch die COULOMBschen Wirkungen erfaßt werden. Die allgemeinen Lösungsmethoden für solche Aufgaben bilden den Gegenstand der Störungstheorie.

Wir beschränken uns vorläufig auf die Untersuchung solcher Fälle, wo der Energieoperator H ein diskretes Spektrum besitzt. Der gegebene HAMILTONoperator H sei gleich

$$H = H_0 + W. \tag{66, 1}$$

---

[1]) Im Falle des elektrischen Feldes lassen sich mit den inneratomaren vergleichbare Felder erzielen. Vgl. § 101.

Den Zusatz $\boldsymbol{W}$ betrachten wir als klein und bezeichnen ihn als *Störungsenergie* (oder zuweilen kurz als Störung). Ferner nehmen wir an, daß die Eigenwerte E_n^0 des Operators $\boldsymbol{H}^0$ und seine Eigenfunktionen ψ_n^0 bekannt sind, so daß

$$\boldsymbol{H}^0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0. \tag{66, 2}$$

Unsere Aufgabe besteht darin, die Eigenwerte E_n des Operators $\boldsymbol{H}$ und seine Eigenfunktionen zu finden. Diese Aufgabe läuft, wie wir wissen, auf die Lösung der SCHRÖDINGERgleichung

$$\boldsymbol{H}\psi = E\psi \tag{66, 3}$$

hinaus.

Die Gleichung (66, 3) unterscheidet sich von der Gleichung (66, 2) nach (66, 1) durch ein Glied $\boldsymbol{W}\psi$, das wir als klein annehmen.

Für die angenäherte Lösung der Aufgabe durch die Methode der Störungstheorie schreibt man zunächst die Gleichung (66, 3) in einer Darstellung, in der man als unabhängige Variable die Eigenwerte E_n^0 des Operators $\boldsymbol{H}^0$ wählt, d.h., man nimmt die Gleichung (66, 2) in der „E^0"-Darstellung. Waren der Operator $\boldsymbol{H}$ (66, 1) und damit die Gleichung (66, 3) ursprünglich, wie das meist der Fall ist, in Koordinatendarstellung gegeben, so müssen wir aus dieser Darstellung zur „E^0"-Darstellung übergehen. Dabei schreiben wir, wie oben, nur eine Koordinate x hin. Wenn nötig, kann man unter x eine beliebige Zahl von Variablen, ebenso wie unter dem Index n der Wellenfunktion ψ_n eine Reihe von Quantenzahlen verstehen. Die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{H}^0$ seien in der Koordinatendarstellung („x"-Darstellung) $\psi_m^0(x)$. Wir entwickeln die gesuchte Funktion $\psi(x)$ nach den Funktionen $\psi_n^0(x)$

$$\psi(x) = \sum_n c_n\psi_n^0(x). \tag{66, 4}$$

Dann bildet die Gesamtheit aller c_n die Funktion ψ in der „E^0"-Darstellung.

Setzen wir (66, 4) in die Gleichung (66, 3) ein, multiplizieren wir sie mit $\psi_m^{0*}(x)$ und integrieren über x, so erhalten wir

$$\sum_n H_{mn}c_n = Ec_m, \tag{66, 5}$$

worin H_{mn} das Matrixelement des Operators $\boldsymbol{H}$ in der „E^0"-Darstellung ist:

$$H_{mn} = \int \psi_m^{0*}\cdot \boldsymbol{H}\psi_n^0\cdot dx. \tag{66, 6}$$

Die aus den Elementen H_{mn} gebildete Matrix ist der Operator $\boldsymbol{H}$ in der „E^0"-Darstellung. Berücksichtigen wir (66, 1) und (66, 2), so bekommen wir

$$\left.\begin{aligned} H_{mn} &= \int \psi_m^{0*}(\boldsymbol{H}^0 + \boldsymbol{W})\,\psi_n^0\cdot dx \\ &= \int \psi_m^{0*}\cdot \boldsymbol{H}^0\psi_n^0\cdot dx + \int \psi_m^{0*}\cdot \boldsymbol{W}\psi_n^0\cdot dx = E_n^0\delta_{mn} + W_{mn}, \end{aligned}\right\} \tag{66, 6'}$$

worin W_{mn} das Matrixelement der Störungsenergie in der „E^0"-Darstellung ist:

$$W_{mn} = \int \psi_m^{0*}\cdot \boldsymbol{W}\psi_n^0\cdot dx. \tag{66, 7}$$

Die aus den Elementen W_{mn} gebildete Matrix ist der Operator W in der gleichen Darstellung. Setzen wir (66, 6′) in (66, 5) ein, so erhalten wir

$$\sum_n [E_n^0 \delta_{mn} + W_{mn}]\, c_n = E c_m \tag{66, 8}$$

oder

$$[E_m^0 + W_{mm} - E]\, c_m + \sum_{n \neq m} W_{mn}\, c_n = 0, \tag{66, 9}$$

worin n bei festem m alle Indexwerte der ungestörten Eigenfunktionen durchläuft.

Bisher haben wir von der Voraussetzung, daß die W_{mn} klein sind, noch keinen Gebrauch gemacht, d.h., die Gleichung (66, 9) ist exakt. Die Aufgabe der Störungstheorie besteht darin, die Voraussetzung von der Kleinheit der Größen W_{mn} zu verwerten. Um den Grad der Kleinheit von W deutlich zu machen, setzen wir an:

$$W = \lambda w, \tag{66, 10}$$

worin λ ein kleiner Parameter ist. Bei $\lambda = 0$ geht der Operator H in den Operator H^0 über. Die Gleichung (66, 9) wird dann

$$[E_m^0 + \lambda w_{mm} - E]\, c_m + \lambda \sum_{n \neq m} w_{mn} c_n = 0. \tag{66, 11}$$

Wir wollen sie nach Potenzen von λ entwickeln, wobei wir λ als kleine Größe betrachten. Bei $\lambda = 0$ erhalten wir aus (66, 11) einfach die Gleichung (66, 2) in der „E^0"-Darstellung:

$$(E_m^0 - E)\, c_m = 0 \tag{66, 12}$$

mit den Lösungen

$$E^{(0)} = E_m^0, \quad c_m^{(0)} = 1. \tag{66, 13}$$

Bei kleinen Werten von λ ist natürlich zu erwarten, daß die Lösungen der Gleichungen (66, 11) in der Nähe der Lösungen der Gleichungen (66, 12), d.h. nahe (66, 13) liegen werden. Wir können diese Voraussetzung berücksichtigen, indem wir die Eigenfunktionen c_m der Gleichung (66, 11) und ihre Eigenwerte E_m als Reihen nach Potenzen von λ darstellen:

$$c_m = c_m^{(0)} + \lambda c_m^{(1)} + \lambda^2 c_m^{(2)} + \cdots \tag{66, 14}$$

und

$$E_m = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \cdots. \tag{66, 15}$$

Bei $\lambda = 0$ gehen (66, 14) und (66, 15) in (66, 13) über, wobei E_m gleich $E^{(0)}$ sein muß. Es zeigt sich, daß die Lösung der Gleichungen (66, 11) wesentlich davon abhängt, ob die Zustände des Systems H^0 entartet sind oder nicht. Sind sie entartet, so gehören zu jedem Eigenwert E_n^0 mehrere Eigenfunktionen ψ_m^0, sind sie nicht entartet, nur eine Funktion. Diese beiden Fälle wollen wir jeden für sich untersuchen.

§ 67. Die Störung bei fehlender Entartung

Jedem Eigenwert E_n^0 einer nicht gestörten Gleichung (66, 2) möge nur eine Eigenfunktion ψ_n^0 und dementsprechend eine Amplitude c_n^0 zugehören. Setzen wir in die Gleichung (66, 11) die Reihen (66, 14) und (66, 15) ein und fassen wir die Glieder mit gleichen Potenzen zusammen, dann bekommen wir

$$\left.\begin{aligned} &[E_m^0 - E^{(0)}]c_m^{(0)} + \lambda\,\{[w_{mm} - E^{(1)}]\,c_m^{(0)} + [E_m^0 - E^{(0)}]\,c_m^{(1)} + \sum_{n \neq m} w_{mn}\,c_n^{(0)}\} \\ &\quad + \lambda^2\,\{[w_{mm} - E^{(1)}]\,c_m^{(1)} - E^{(2)}\,c_m^{(0)} \\ &\quad + [E_m^0 - E^{(0)}]\,c_m^{(2)} + \sum_{n \neq m} w_{mn} c_n^{(1)}\} + \cdots = 0. \end{aligned}\right\} \quad (67, 1)$$

In dieser Darstellung kann man die Gleichung (65, 11) leicht mit der Methode der sukzessiven Approximation lösen. Wir erhalten die nullte Näherung, wenn wir $\lambda = 0$ setzen. Dann ist

$$[E_m^0 - E^{(0)}]\,c_m^{(0)} = 0, \quad m = 1, 2, 3, \ldots, k, \ldots \quad (67, 2)$$

Das ist die Gleichung für das nichtgestörte System H^0. Nun interessiert uns die Änderung des Niveaus E_k^0 und der Eigenfunktion ψ_k^0 unter dem Einfluß der Störung W. Dazu wählen wir aus (67, 2) die Lösung mit $m = k$:

$$E^{(0)} = E_k^0, \quad c_m^{(0)} = \delta_{mk}; \quad (67, 3)$$

d.h. alle $c_m^{(0)} = 0$, mit Ausnahme von $c_k^{(0)} = 1$.

Die Lösung (67, 3) bezeichnen wir als *Lösung in der nullten Näherung*. Wir setzen diese Lösung in (67, 1) ein und finden die erste Näherung. Die Substitution ergibt

$$\lambda\,\{[w_{mm} - E^{(1)}]\,\delta_{mk} + (E_m^0 - E_k^0)\,c_m^{(1)} + \sum_{n \neq m} w_{mn}\delta_{nk}\} + O(\lambda^2) = 0, \quad (67, 4)$$

worin $O(\lambda^2)$ alle Glieder der Ordnung λ^2 und höher bezeichnet. Wenn wir uns auf die erste Näherung beschränken, können wir diese Glieder als klein annehmen und fortlassen. Dann erhalten wir

$$[w_{mm} - E^{(1)}]\,\delta_{mk} + (E_m^0 - E_k^0)\,c_m^{(1)} + \sum_{n \neq m} w_{mn}\delta_{nk} = 0. \quad (67, 4')$$

Wählen wir aus diesen Gleichungen diejenige mit $m = k$, so bekommen wir

$$w_{kk} - E^{(1)} = 0. \quad (67, 4'')$$

Daraus finden wir die Korrektur für E_k^0 in der ersten Näherung:

$$E^{(1)} = w_{kk}. \quad (67, 5)$$

Aus den Gleichungen mit $m \neq k$ finden wir die Korrekturen für die Amplituden $c_m^{(1)}$. Aus (67, 4') erhalten wir bei $m \neq k$

$$(E_m^0 - E_k^0)\,c_m^{(1)} + w_{mk} = 0. \quad (67, 4''')$$

Daraus folgt

$$c_m^{(1)} = \frac{w_{mk}}{E_k^0 - E_m^0}, \quad m \neq k. \tag{67, 6}$$

Jetzt suchen wir die zweite Näherung. Dazu müssen wir die Glieder mit λ^2 berücksichtigen. Setzen wir die erste Näherung (67, 5) und (67, 6) in (67, 1) ein, so finden wir

$$\left.\begin{aligned} \lambda^2 \Big\{ (w_{mm} - w_{kk}) \frac{w_{mk}}{E_k^0 - E_m^0} - E^{(2)} \delta_{mk} + (E_m^0 - E_k^0)\, c_m^{(2)} \\ + \sum_{n \neq k} w_{mn} \frac{w_{nk}}{E_k^0 - E_n^0} \Big\} + O(\lambda^3) = 0, \end{aligned}\right\} \tag{67, 7}$$

worin mit $0(\lambda^3)$ alle Glieder gleicher oder höherer Ordnung als λ^3 bezeichnet sind. Vernachlässigen wir diese Glieder, so erhalten wir die Gleichung zur Bestimmung von $E^{(2)}$ und $c_m^{(2)}$ (zweite Näherung.) Dabei wird Gleichung (67, 7) mit $m = k$

$$-E^{(2)} + \sum_{k \neq n} \frac{w_{kn} w_{nk}}{E_k^0 - E_n^0} = 0. \tag{67, 7'}$$

Daraus finden wir die Korrektur für die Energie in zweiter Näherung:

$$E^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{w_{kn} w_{nk}}{E_k^0 - E_n^0}. \tag{67, 8}$$

Aus den Gleichungen mit $m \neq k$ finden wir

$$c_m^{(2)} = -\frac{w_{kk} w_{mk}}{(E_m^0 - E_k^0)^2} + \sum_n \frac{w_{mn} w_{nk}}{(E_k^0 - E_n^0)(E_k^0 - E_m^0)}, \quad m \neq k, n \neq k. \tag{67, 9}$$

Dieses Verfahren kann fortgesetzt werden, wobei man zu immer genaueren Näherungen gelangt. Wir begnügen uns mit der zweiten Näherung und schreiben das Ergebnis auf. Nach (66, 15), (66, 14) und (67, 3), (67, 5), (67, 6), (67, 8) und (67, 9) haben wir

$$E_k = E_k^0 + \lambda w_{kk} + \lambda^2 \sum_{n \neq k} \frac{w_{kn} w_{nk}}{E_k^0 - E_n^0} + O(\lambda^3), \tag{67, 10}$$

$$\left.\begin{aligned} c_k = 1, \quad c_m = \lambda \frac{w_{mk}}{E_k^0 - E_m^0} \\ + \lambda^2 \Big\{ \sum_n \frac{w_{mn} w_{nk}}{(E_k^0 - E_n^0)(E_k^0 - E_m^0)} - \frac{w_{kk} w_{mk}}{(E_m^0 - E_k^0)^2} \Big\} + O(\lambda^3). \end{aligned}\right\} \tag{67, 11}$$

Aus diesen Formeln ist zu ersehen, daß die Voraussetzung der Kleinheit des Operators $\boldsymbol{W}$ im Vergleich zu $\boldsymbol{H}^0$ bedeutet, daß auch das Verhältnis

$$\left| \frac{\lambda w_{nm}}{E_n^0 - E_m^0} \right| \ll 1, \quad n \neq m, \tag{67, 12}$$

klein ist. Bei Erfüllung dieser Bedingung sind die Korrekturglieder in (67,10) und (67, 11) klein, und die Eigenwerte E_k des Operators H und seine Eigenfunktionen $c_m(k)$ liegen nahe bei den Eigenwerten und Eigenfunktionen des Operators H^0. Die Bedingung (67, 12) ist die Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Störungstheorie. Auf Grund von (66, 10) kann diese Bedingung auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$\left| \frac{W_{mn}}{E_m^0 - E_n^0} \right| \ll 1, \quad n \neq m, \tag{67, 13}$$

worin W_{mn} die Matrixelemente des Störungsoperators sind.

Unter Verwendung von (66, 4) und (67, 6) sowie (67, 5) lautet unsere Lösung in der „x"-Darstellung

$$\psi_k(x) = \psi_k^0(x) + \sum_{m \neq k} \frac{W_{mk}}{E_k^0 - E_m^0} \psi_m^0(x) + \cdots, \tag{67, 14}$$

$$E_k = E_k^0 + W_{kk} + \cdots, \quad W_{kk} = \int \psi_k^{0*} \cdot W \psi_k^0 \cdot dx. \tag{67, 15}$$

Aus der letzteren Formel ist ersichtlich, daß die *Korrektur für die Niveaus in erster Näherung gleich ist dem Mittelwert der Störungsenergie im ungestörten Zustand* (ψ_k^0).

Aus der Bedingung (67, 13) für die Anwendbarkeit der Störungstheorie geht unmittelbar hervor, daß der Erfolg der Näherungsrechnung davon abhängt, welches Energieniveau wir berechnen. So drückt sich z. B. im COULOMBfeld der Energieunterschied benachbarter Niveaus durch die Formel

$$E_n^0 - E_{n\pm 1}^0 = -E_1^0 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n \pm 1)^2} \right) = \frac{\pm 2n - 1}{n^2 (n \pm 1)^2} E_1^0$$

aus. Bei kleinen n kann diese Größe bedeutend größer als $W_{n,n\pm 1}$ sein. Für große n dagegen nähert sie sich Null wie $\frac{1}{n^3}$, und die Bedingung (67, 13) kann nicht mehr erfüllt werden. Die Methode der Störungstheorie kann sich also bei der Berechnung der Korrektur für niedrige Energieniveaus als brauchbar, für hohe aber als ungeeignet herausstellen. Dieser Umstand darf bei der Anwendung der Störungstheorie auf konkrete Probleme nicht übersehen werden.

Ferner gibt es einige Sonderfälle, bei denen die Bedingung (67, 13) zwar erfüllt ist, aber die Quantenzustände der Systeme H und H^0 sich trotzdem wesentlich voneinander unterscheiden. Es handelt sich hier darum, daß die Störungstheorie W eine Form besitzen kann, durch die sie das asymptotische Verhalten der potentiellen Energie $U(x)$ wesentlich verändert. Nehmen wir an, ein harmonischer Oszillator wird der Störung $W = \lambda x^3$ unterworfen. Die SCHRÖDINGERgleichung lautet dann

$$-\frac{h^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{\mu \omega_0^2}{2} x^2 \psi + \lambda x^3 \psi = E\psi. \tag{67, 16}$$

Bei $\lambda = 0$ erhalten wir die Gleichung für einen harmonischen Oszillator mit dem diskreten Energiespektrum $E_n = h\,\omega_0 \left(n + \frac{1}{2}\right)$. Die Matrixelemente der Störung

$$W_{mn} = \lambda (x^3)_{mn}$$

können bei kleinem λ im Vergleich zu $E_m - E_n = \hbar\,\omega_0 (m - n)$ beliebig klein sein. Trotzdem besitzt die Gleichung (67, 16) bei jedem λ ein *kontinuierliches Spektrum* und nur bei $\lambda = 0$ ein diskretes Eigenwertspektrum. Denn die potentielle Energie $U(x) = \mu\,\omega_0^2 x^2/2 + \lambda x^3$ zeigt die in Abb. 47 wiedergegebene Form. Bei jedem Wert von E wird für große negative x-Werte $U(x) < E$, d. h., der asymptotische Wert der potentiellen Energie ist kleiner als E. Das Energiespektrum muß daher kontinuierlich sein.

Welchen Sinn haben in diesem Fall die angenäherten Funktionen $\psi_n(x)$ und Niveaus E_n, die wir aus ψ_n^0 und E_n^0 mit der Methode der Störungstheorie unter Benutzung der Kleinheit des Parameters errechnen können? Es zeigt sich, daß die für kleine λ nach der Methode der Störungstheorie gefundenen Funktionen $\psi_n(x)$ dadurch gekennzeichnet sind, daß sie in der Nähe der Potentialmulde $U(x)$ groß und außerhalb von ihr klein sind. In Abb. 48 ist die Kurve der potentiellen Energie $U(x)$ aus Abb. 47 noch einmal aufgetragen, außerdem das Quadrat des absoluten Betrages der Wellenfunktion $|\psi(x)|^2$. Abb. 48 a entspricht dem Fall, daß die Energie $E = E_n \approx E_n^0$ ist. Ist jedoch die Energie E nicht gleich E_n, dann nimmt die Funktion $\psi_E(x)$ in der Entfernung vom Potentialtopf zu (s. Abb. 48b). Im ersten Fall können wir sagen, daß die Teilchen sich in der Nähe der Gleichgewichtslage $x = 0$, gewissermaßen „im Atom", befinden. Im zweiten Fall befinden sie sich vorwiegend außerhalb desselben, unendlich weit entfernt. Stationäre Zustände können in diesem Fall nur dann auftreten, wenn sowohl ins Unendliche fortgehende wie auch aus ihm kommende Wellen existieren, so daß der durch eine um das Atom gelegte Oberfläche fließende Teilchenstrom

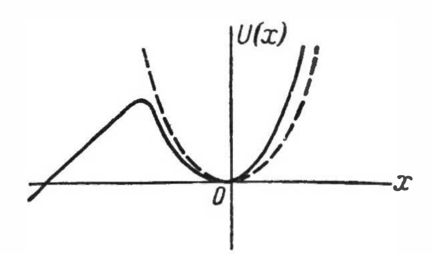


Abb. 47. Die Kurve der potentiellen Energie (die gestrichelte Kurve)

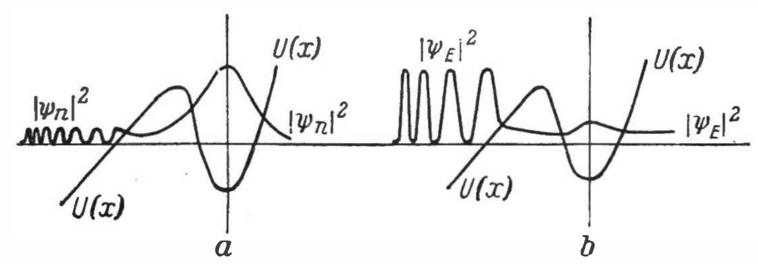


Abb. 48. Die potentielle Energie $U(x) = \frac{\mu\omega_0^2}{2} x^2 + \lambda x^3$ und die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi|^2$ a, für $E = E_n$, b, für $E \neq E_n$

gleich Null ist. Dieser Fall bietet wenig Interesse. Häufiger hat man es mit dem Fall zu tun, wo nur eine auslaufende Welle vorhanden ist (s. § 99). Dann existieren überhaupt keine stationären Zustände.

Stellt man die Bedingung, daß nur eine auslaufende Welle vorhanden ist, dann beschreiben die durch die Methode der Störungstheorie gefundenen Funktionen $\psi_n(x)$ das Verhalten der Teilchen nur innerhalb einer beschränkten Zeit. Aber diese Zeit kann in Wirklichkeit sehr lang sein, und zwar um so länger, je geringer der Wert des Parameters λ ist. Zustände dieser Art $\psi_n(x)$ und die ihnen entsprechenden Niveaus E_n^0 werden wir als *quasistationär* bezeichnen.

§ 68. Die Störung bei bestehender Entartung

In der Mehrzahl der praktisch wichtigen Aufgaben haben wir es mit dem Fall der Entartung zu tun, wenn im ungestörten System (H^0) zum Eigenwert $E = E_n^0$ nicht ein Zustand ψ_n^0, sondern mehrere, $\psi_{n1}^0, \psi_{n2}^0, \ldots, \psi_{n\alpha}^0, \ldots, \psi_{nf}^0$, gehören. Wirkt jetzt eine Störung W ein, so läßt sich ohne besondere Untersuchung nicht sagen, welche der Funktionen $\psi_{n\alpha}^0$ die nullte Näherung der Eigenfunktionen des Operators $H = H_0 + W$ darstellen wird. Wir können dann an Stelle der Funktionenreihe $\psi_{n1}^0, \ldots, \psi_{n\alpha}^0, \ldots, \psi_{nf}^0$, die zum Eigenwert E_n^0 gehören, neue Funktionen $\varphi_{n1}^0, \varphi_{n2}^0, \ldots, \varphi_{n\alpha}^0, \ldots, \varphi_{nf}^0$ nehmen, die aus den ersteren durch eine unitäre Transformation hervorgehen:

$$\varphi_{n\alpha}^0 = \sum_{\beta=1}^{f} a_{\alpha\beta}\psi_{n\beta}^0, \tag{68, 1}$$

$$\sum_{\beta=1}^{f} a_{\alpha\beta}a_{\alpha'\beta}^{*} = \delta_{\alpha\alpha'}. \tag{68, 2}$$

Die Funktionen $\varphi_{n\alpha}^0$ sind als lineare Kombination der Funktionen $\psi_{n\beta}^0$ ebenfalls Lösungen der SCHRÖDINGERgleichung

$$H^0\varphi_n = E_n^0\varphi_n, \tag{68, 3}$$

die zum Eigenwert E_n^0 gehören, und werden unter der Zusatzbedingung (68,2) orthogonal sein, wenn die Funktionen $\psi_{n\alpha}^0$ orthogonal sind. Die Funktionen $\varphi_{n\alpha}^0$ sind daher ebenfalls mögliche Funktionen der nullten Näherung, wobei es jedoch unbekannt ist, welche Koeffizienten $a_{\alpha\beta}$ zu nehmen sind, um die richtige nullte Näherung zu erhalten.

Zur Beantwortung dieser Frage benutzen wir die Gleichung (66, 9). Wir müssen sie aber jetzt modifizieren. Bei vorhandener Entartung besitzen die Eigenfunktionen des Operators mindestens zwei Indizes (n, α). (66, 4) muß daher genauer gefaßt, der Index n durch zwei Indizes n, α ersetzt werden. Dann erhalten wir

$$\psi(x) = \sum_{\alpha, n} c_{n\alpha}\psi_{n\alpha}^0(x). \tag{68, 4}$$

Auf Grund dieser Gleichung nimmt Gleichung (66, 9) (indem wir n durch n, α; m durch m, β ersetzen) folgende Form an:

$$[E_m^0 + W_{m\beta,m\beta} - E]\, c_{m\beta} + \sum_{m,\beta \neq n,\alpha} W_{m\beta,n\alpha}c_{n\alpha} = 0, \tag{68, 5}$$

worin

$$W_{m\beta,n\alpha} = \int \psi_{m\beta}^{0*} \cdot W\psi_{n\alpha}^0 \cdot dx \tag{68, 6}$$

das Matrixelement der Störungsenergie ist, das man aus (66, 7) durch Einführung von neuen zusätzlichen Quantenzahlen erhält, die den Zustand numerieren. E_m^0 ist die Energie des m-ten Energieniveaus für den nichtgestörten Zustand. Diese Energie hängt nicht von der Quantenzahl α ab (Entartung).

Es seien jetzt das Energieniveau E_k des gestörten Systems, das nahe bei E_k^0 liegt, und die entsprechenden Eigenfunktionen $\psi_{k\alpha}(x)$ gesucht. Wir be-

schränken uns bei dieser Aufgabe auf die erste Näherung für die Niveaus und die nullte Näherung für die Funktionen.

Bei fehlender Entartung nahmen wir für die Funktionen der nullten Näherung an, daß sie mit den nichtgestörten identisch sind. Dementsprechend war $c_{k\alpha}^{(0)} = 1$ und die übrigen gleich 0. Das läßt sich bei vorhandener Entartung im allgemeinen nicht mehr erfüllen, denn wenn wir die Störung W in der nullten Näherung fortlassen, so erhalten wir aus (68, 5)

$$(E_k^0 - E)\, c_{k\beta} = 0\,.$$

Daraus ergibt sich $c_{k\beta} \neq 0$ für $E = E_k^0$. Das gilt aber nicht mehr nur für ein einziges $c_{k\beta}$, sondern für alle zum Eigenwert E_k^0 gehörenden, nämlich $c_{k\beta}$ für $\beta = 1, 2, \ldots, f$. Somit ist bei der nullten Näherung nicht eine Amplitude, sondern eine ganze Gruppe von Null verschieden. Die richtige nullte Näherung für die Funktionen des k-ten Niveaus wird daher sein:

$$\left.\begin{aligned} c_{k\alpha} &= c_{k\alpha}^{(0)}\ (\neq 0), \quad \alpha = 1, 2, \ldots, f, \\ c_{n\alpha}^{(0)} &= 0 \quad (n \neq k). \end{aligned}\right\} \tag{68, 7}$$

In dieser Näherung nehmen wir aus dem Gleichungssystem (68, 5) diejenigen Gleichungen, die von Null verschiedene $c_{k\alpha}$ enthalten:

$$[E_k^0 + W_{k\beta,k\beta} - E]\, c_{k\beta}^{(0)} + \sum_{\alpha \neq \beta} W_{k\beta,k\alpha}\, c_{k\alpha}^{(0)} = 0. \tag{68, 8}$$

Da wir uns mit der nullten Näherung für das k-Niveau begnügen, können wir den Index k weglassen (und nur im Gedächtnis behalten), wobei wir festsetzen:

$$W_{\beta\alpha} = W_{k\beta,k\alpha} = \int \psi_{k\beta}^{0*} \cdot W \psi_{k\alpha}^0 \cdot dx, \tag{68, 9}$$

$$c_\alpha^{(0)} = c_{k\alpha}^{(0)}, \quad \alpha = 1, 2, \ldots, f_k. \tag{68, 9'}$$

Dann erhalten die Gleichungen (68, 8) folgende Form:

$$[E_k^0 + W_{\beta\beta} - E]\, c_\beta^0 + \sum_{\alpha \neq \beta}^{f_k} W_{\beta\alpha}\, c_\alpha^{(0)} = 0, \quad \beta = 1, 2, \ldots, f_k. \tag{68, 10}$$

Bei E_k^0 haben wir den Index k beibehalten, um hervorzuheben, daß es sich um die Gruppe der f_k-Zustände handelt, die zum Niveau E_k^0 gehören.

Damit die Gleichungen (68, 10) von Null verschiedene Lösungen haben, muß die Determinante des Systems (68, 10) Null sein, d. h.

$$\Delta(E) = \begin{vmatrix} E_k^0 + W_{11} - E & W_{12} & \ldots & W_{1f_k} \\ W_{21} & E_k^0 + W_{22} - E & \ldots & W_{2f_k} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ W_{f_k 1} & \ldots & \ldots & E_k^0 + W_{f_k f_k} - E \end{vmatrix} = 0. \tag{68, 11}$$

Das ist eine algebraische Gleichung vom Grade f_k zur Bestimmung von E. Sie wird oft *Säkulargleichung* genannt[1]). Aus ihr erhalten wir f_k Wurzeln:

$$E = E_{k1},\ E_{k2},\ \ldots,\ E_{k\alpha},\ \ldots,\ E_{kf_k}. \tag{68, 12}$$

[1]) Diese Bezeichnung ist der Astronomie entlehnt.

Da die Matrixelemente $W_{\beta\alpha}$ als klein angenommen werden, werden diese Wurzeln nahe beieinander liegen. Wir kommen folglich zum wichtigen Ergebnis: *Ein entartetes Niveau (E_k^0) zerfällt unter dem Einfluß einer Störung in eine Reihe eng benachbarter Niveaus* (68, 12). Die Entartung wird also aufgehoben. Sind einige der Wurzeln (68, 12) einander gleich, so wird die Entartung nur zum Teil aufgehoben.

Für jede der Wurzeln $E_{k\alpha}$ (68, 12) erhalten wir für die Amplituden $c_\beta^{(0)}$ eine Eigenlösung aus der Gleichung (68, 10). Um zu betonen, daß die Lösung $c_1^{(0)}, c_2^{(0)}, \ldots, c_\beta^{(0)}, \ldots, c_{fk}^{(0)}$ zum Niveau $E_{k\alpha}$ gehört, führen wir in $c_\beta^{(0)}$ einen weiteren Index α so ein, daß die Lösung der Gleichungen (68, 10) für $E_{k\alpha}$ folgende Form annimmt:

$$E = E_{k\alpha}, \quad c = c_{\alpha 1}^{(0)}, c_{\alpha 2}^{(0)}, \ldots, c_{\alpha\beta}^{(0)}, \ldots, c_{\alpha f_k}^{(0)}, \quad \alpha = 1, 2, \ldots, f_k. \tag{68, 13}$$

Würden wir außerdem noch den Index k festhalten, so wäre für $c^{(0)}$ die vollständige Numerierung $c_{k\beta\alpha}^{(0)}$. Die Gleichung (68, 13) ist (in nullter Näherung) die angepaßte Wellenfunktion des Operators H in der „E"-Darstellung. In der „x"-Darstellung schreibt sich die Lösung (68, 13) wie folgt:

$$\varphi_{k\alpha} = \sum_{\beta=1}^{f_k} c_{\alpha\beta}^{(0)} \psi_{k\beta}^0(x). \tag{68, 13'}$$

Somit gehört jetzt zu jedem Niveau $E = E_{k\alpha}$ eine Eigenfunktion $\varphi_{k\alpha}$, die die Funktion der nullten Näherung für das gestörte System (H) ist.

Der Unterschied zwischen den Funktionen (68, 13') und (68, 1) liegt darin, daß in (68, 1) die Koeffizienten $a_{\alpha\beta}$ [einschließlich der Orthogonalitätsbedingung (68, 2)] willkürlich, die Koeffizienten $c_{\alpha\beta}^{(0)}$ dagegen in (68, 13) bestimmt sind. Folglich stellen die Funktionen der nullten Näherung $\varphi_{k\alpha}$ einen Spezialfall der Funktionen des nichtgestörten Zustands $\varphi_{k\alpha}^0$ dar. Wir bemerken, daß man sich bei Berechnung der weiteren Näherungen leicht davon überzeugen kann, daß (67, 12) wieder die Bedingung für die Anwendbarkeit der Methode der Störungstheorie sein wird, die jetzt für den entarteten Fall die Form

$$|W_{m\beta, n\alpha}| \ll |E_m^0 - E_n^0| \tag{68, 14}$$

annimmt.

Im § 41 wurde gezeigt, daß die Aufgabe, die Eigenwerte und Eigenfunktionen eines beliebigen in Matrixform gegebenen Operators L zu finden, auf die Lösung der Gleichungen (41, 4) und (41, 5) hinausläuft. Fassen wir in (41, 4) den Operator L als den Operator H der Gesamtenergie auf, so müssen wir im Falle der Entartung in (41,4) unter dem Index n zwei Indizes n und α, unter m ebenfalls zwei, m und β, verstehen. Als Ergebnis erhalten wir aus (41, 4) die Gleichungen

$$\sum_{\alpha, n} H_{m\beta, n\alpha} c_{n\alpha} = E c_{m\beta}, \tag{68, 15}$$

die mit (68, 5) übereinstimmen, da

$$H_{m\beta, n\alpha} = E_n^0 \delta_{mn} + W_{m\beta, n\alpha}. \tag{68, 16}$$

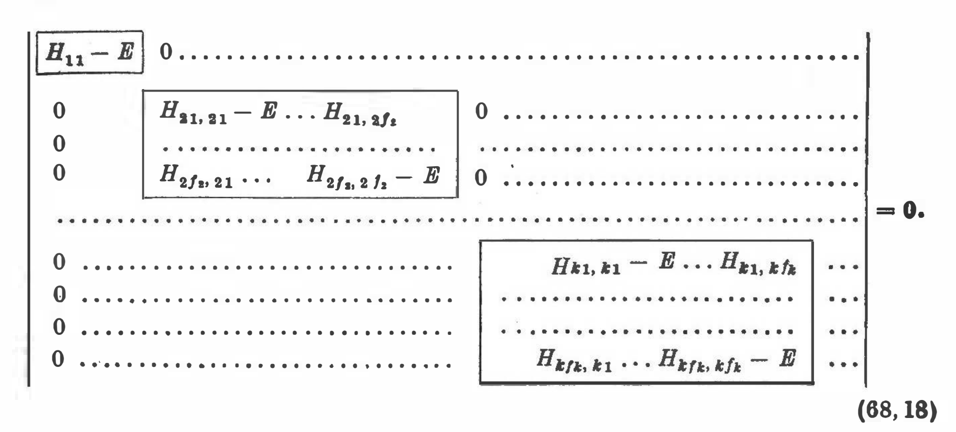
Die Gleichung (41, 5), die dem System (41, 4) entspricht, erhält in unserem Fall eine etwas kompliziertere Form, da die Zeilen und Spalten der Matrix des Operators H durch

zwei Quantenzahlen n und α numeriert sind, und zwar haben wir f_n verschiedene Werte von α für jedes n (f_n-fache Entartung). Die Zahl f_n nimmt mit steigendem n zu. Für das erste Niveau $f_1 = 1$ wird der Ausdruck „Entartung" nicht angewandt.

Es ist nicht schwierig, die Elemente $H_{m\beta,n\alpha}$ in eine Matrix zu ordnen. So kann man eine Spalte mit dem Paar $(n, 1)$ und die folgenden mit $(n, 2)$, $(n, 3)$, ..., (n, f_n), numerieren. Darauf folgen die Spalten mit den Nummern $(n + 1, 1)$, $(n + 1, 2)$, ... bis $(n + 1, f_{n+1})$ usw. In ähnlicher Weise numerieren wir die Zeilen $(m, 1)$, $(m, 2)$, ..., (m, f_m) usw. Bei einer solchen Numerierung der Matrixelemente $H_{m\beta,n\alpha}$ kann die Gleichung für die Bestimmung der Eigenwerte E in folgender Form geschrieben werden [das ist dann die Gleichung (41, 5) für unseren Fall]:

$$\begin{vmatrix}
\boxed{H_{11,11} - E} & H_{11,21} \cdots & H_{11,2f_2} & \cdots H_{11,k1} \cdots\cdots & H_{11,kf_k} \cdots \\
H_{21,11} & H_{21,21} - E \cdots & H_{21,2f_2} & \cdots H_{21,k1} \cdots\cdots & H_{21,kf_k} \cdots \\
\cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\
H_{2f_2,11} & H_{2f_2,21} \cdots & H_{2f_2,2f_2} - E & \cdots H_{2f_2,k1} \cdots\cdots & H_{2f_2,kf_k} \cdots \\
\cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\
H_{k1,11} & H_{k1,21} \cdots\cdots & & \cdots H_{k1,k1} - E \cdots & H_{k1,kf_k} \cdot \\
\cdots\cdots & \cdots\cdots & & \cdots\cdots & \cdot \\
H_{k\beta,11} & H_{k\beta,21} \cdots\cdots & & \cdots H_{k\beta,k1} \cdots & H_{k\beta,kf_k} \cdot \\
\cdots\cdots & \cdots\cdots & & \cdots\cdots & \cdot \\
H_{kf_k,11} & H_{kf_k,21} \cdots\cdots & & \cdots H_{kf_k,k1} \cdots & H_{kf_k,kf_k} - E \\
\cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots
\end{vmatrix} = 0. \tag{68, 17}$$

Die in Rechtecke gefaßten Matrixelemente beziehen sich auf das gleiche Energieniveau, das im ersten Rechteck z. B. (ein Element) auf das Niveau $k = 1$, im zweiten auf $k = 2$, im dritten auf das Niveau k. Vernachlässigen wir die Matrixelemente, die sich auf verschiedene Niveaus beziehen, d.h. die Elemente vom Typ $H_{m\beta,n\alpha} (m \neq n)$ [diese Elemente sind nach (68, 16) gleich $W_{m\beta,n\alpha}$], so vereinfacht sich die Gleichung (68, 17) und bekommt die Form



$$\begin{vmatrix}
\boxed{H_{11} - E} & 0 \cdots\cdots & & & \\
0 & H_{21,21} - E \cdots & H_{21,2f_2} & 0 \cdots\cdots & \\
0 & \cdots\cdots & & \cdots\cdots & \\
0 & H_{2f_2,21} \cdots & H_{2f_2,2f_2} - E & 0 \cdots\cdots & \\
\cdots\cdots & \cdots\cdots & & \cdots\cdots & \\
0 \cdots\cdots & & H_{k1,k1} - E \cdots & H_{k1,kf_k} & \cdots \\
0 \cdots\cdots & & \cdots\cdots & & \cdots \\
0 \cdots\cdots & & \cdots\cdots & & \cdots \\
0 \cdots\cdots & & H_{kf_k,k1} \cdots & H_{kf_k,kf_k} - E & \cdots
\end{vmatrix} = 0. \tag{68, 18}$$

Eine solche Matrix wird *Stufenmatrix* genannt. Ihre Determinante $\Delta^0(E)$ zerfällt in ein Produkt von Determinanten niedrigeren Ranges, und zwar[1])

$$\Delta^0(E) = |H_{11} - E| \cdot \begin{vmatrix} H_{21,21} - E \ldots H_{21,2f_2} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ H_{2f_2,21} \ldots H_{2f_2,2f_2} - E \end{vmatrix} \cdots$$

$$\cdots \begin{vmatrix} H_{k1,k1} - E \ldots H_{k1,kfk} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ H_{kfk,k1} \ldots H_{kfk,kfk} - E \end{vmatrix} \cdots = 0. \qquad (68, 19)$$

Bezeichnen wir die zugehörigen Determinanten mit $\Delta_{f_k}(E)$, so erhalten wir

$$\Delta^0(E) = \Delta_{f_1}(E) \cdot \Delta_{f_2}(E) \ldots \Delta_{f_k}(E) \ldots = 0. \qquad (68, 20)$$

Die Gleichung (68, 20) wird befriedigt, wenn $\Delta_{f_1}(E) = 0$ oder $\Delta_{f_2}(E) = 0$ oder allgemein $\Delta_{f_k}(E) = 0$. Die Wurzeln dieser Gleichungen geben in erster Näherung die Energie der ersten, zweiten und überhaupt der k-ten Stufe. Die Gleichung

$$\Delta_{f_k}(E) = 0 \qquad (68, 21)$$

ist identisch mit der Gleichung (68, 11), die auf anderem Wege gefunden wurde.

Wir erklärten im § 41, daß die Aufgabe, die Eigenwerte eines Operators zu finden, gleichbedeutend mit der Aufgabe ist, seine Matrix auf Diagonalform zu bringen. Wir ersehen aus dem Besprochenen, daß das Verfahren zur Bestimmung der ersten Näherung darin besteht, die Matrixelemente, die sich auf verschiedene Niveaus beziehen, zu vernachlässigen. Damit wird die Aufgabe, eine unendliche Matrix in Diagonalform umzuformen, auf das Überführen endlicher Matrizen in Diagonalform [einzelner Matrizen in der Stufenmatrix (68, 18)] zurückgeführt.

§ 69. Die Aufspaltung der Niveaus bei zweifacher Entartung

Wir untersuchen jetzt den Sonderfall, daß eine Entartung durch eine Störung aufgehoben wird, wenn das uns interessierende Niveau des ungestörten Systems zweifach entartet ist. Zum Eigenwert E_k^0 des Operators mögen zwei Funktionen, ψ_{k1}^0 und ψ_{k2}^0, gehören ($f_k = 2$). Zwei beliebige, aus ψ_{k1}^0 und ψ_{k2}^0 durch unitäre Transformation erhaltene Funktionen φ_{k1}^0 und φ_{k2}^0 werden ebenfalls zum Niveau E_k^0 gehörende Eigenfunktionen des Operators H^0 sein. Diese Transformation können wir in folgender Form [s. (68, 1)] schreiben:

$$\varphi_{k1}^0 = a_{11}\psi_{k1}^0 + a_{12}\psi_{k2}^0, \qquad (69, 1)$$

$$\varphi_{k2}^0 = a_{21}\psi_{k1}^0 + a_{22}\psi_{k2}^0. \qquad (69, 1')$$

Um der Orthogonalitätsbedingung (68, 2) zu entsprechen, setzen wir an:

$$\left.\begin{aligned} a_{11} &= \cos\theta \cdot e^{i\beta}, & a_{12} &= \sin\theta \cdot e^{-i\beta}, \\ a_{21} &= -\sin\theta \cdot e^{i\beta}, & a_{22} &= \cos\theta \cdot e^{-i\beta}, \end{aligned}\right\} \qquad (69, 2)$$

[1]) Dieses Ergebnis erhält man sofort, wenn man die Determinante (68, 18) nach der üblichen Auflösungsregel auflöst (Multiplikation der Elemente mit den Minoren).

wobei θ und β zwei beliebige Winkel sind. Somit stellen

$$\left.\begin{aligned} \varphi_{k1}^0 &= \cos\theta \cdot e^{i\beta} \cdot \psi_{k1}^0 + \sin\theta \cdot e^{-i\beta} \cdot \psi_{k2}^0, \\ \varphi_{k2}^0 &= -\sin\theta \cdot e^{i\beta} \cdot \psi_{k1}^0 + \cos\theta \cdot e^{-i\beta} \cdot \psi_{k2}^0 \end{aligned}\right\} \qquad (69, 3)$$

die allgemeinsten Ausdrücke für die Wellenfunktion dar, die dem zweifach entarteten Niveau E_k^0 angehören.

Die Orthogonalität und Normierung dieser Funktionen kann man leicht unmittelbar überprüfen und sich auch davon überzeugen, daß die Koeffizienten $a_{\alpha\beta}$ (69, 2) der Orthogonalitätsbedingung (62, 2) genügen. Setzt man in (69, 3) $\beta = \theta = 0$, so kommt man zu den Ausgangsfunktionen ψ_{k1}^0, ψ_{k2}^0 zurück. Nun möge eine gewisse Störung W einwirken. Die nullte Näherung wird sich durch Funktionen ausdrücken lassen, die Funktionen des nichtgestörten Systems sind, d. h. durch Funktionen (69,1), und ihre Koeffizienten werden völlig bestimmt sein. Anders gesagt, die Werte der Winkel θ und β werden von der Art der Störung W abhängen. Zur Ermittlung dieser Winkel suchen wir unmittelbar die Koeffizienten c_1 und c_2 in der Überlagerung

$$\varphi = c_1\psi_{k1}^0 + c_2\psi_{k2}^0. \qquad (69, 4)$$

Entsprechend der vorhin dargestellten Theorie bestimmen sich diese Koeffizienten aus den Gleichungen (68, 10), die in diesem Spezialfall die Form

$$\left.\begin{aligned} [E_k^0 + W_{11} - E]\, c_1 + W_{12}c_2 = 0, \\ [E_k^0 + W_{22} - E]\, c_2 + W_{21}c_1 = 0 \end{aligned}\right\} \qquad (69, 5)$$

annehmen, worin W_{11}, W_{12}, W_{21}, W_{22} die Matrixelemente der Störungsenergie sind:

$$W_{11} = \int \psi_{k1}^{0*} \cdot W\psi_{k1}^0 \cdot dx, \qquad (69, 6)$$

$$W_{22} = \int \psi_{k2}^{0*} \cdot W\psi_{k2}^0 \cdot dx, \qquad (69, 6')$$

$$W_{12} = W_{21}^* = \int \psi_{k1}^{0*} \cdot W\psi_{k2}^0 \cdot dx. \qquad (69, 8'')$$

Die Säkulargleichung (68, 11) nimmt dann die Form

$$\Delta_2(E) = \begin{vmatrix} W_{11} - \varepsilon & W_{12} \\ W_{21} & W_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \qquad (69, 7)$$

an, worin ε die Korrektur der Energie des Niveaus k ist:

$$\varepsilon = E - E_k^0. \qquad (69, 8)$$

Entwickeln wir die Determinante (69, 7) und lösen wir die so erhaltene quadratische Gleichung, dann erhalten wir zwei Wurzeln:

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{W_{11} + W_{22}}{2} \pm \sqrt{\frac{(W_{11} - W_{22})^2}{4} + |W_{12}|^2}. \qquad (69, 9)$$

Aus den Gleichungen (69, 5) finden wir

$$\frac{c_1}{c_2} = -\frac{W_{12}}{W_{11} - \varepsilon}. \qquad (69, 10)$$

Nehmen wir an, daß

$$W_{12} = |W_{12}| \cdot e^{2i\beta}, \qquad (69, 11)$$

und setzen wir in (69, 10) die erste Wurzel ε_1 (mit + Vorzeichen) ein, bekommen wir

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{-|W_{12}|\, e^{2i\beta}}{\frac{W_{11}-W_{22}}{2} + \sqrt{\frac{(W_{11}-W_{22})^2}{4} + |W_{12}|^2}} = \operatorname{ctg}\theta \cdot e^{2i\beta}, \qquad (69, 12)$$

und für die zweite Wurzel ε_2 (mit — Vorzeichen)

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{-|W_{12}|\, e^{2i\beta}}{\frac{W_{11}-W_{22}}{2} - \sqrt{\frac{(W_{11}-W_{22})^2}{4} + |W_{12}|^2}} = -\operatorname{tg}\theta \cdot e^{2i\beta}. \qquad (69, 12')$$

Dadurch erhalten wir folgende Lösungen (in der „x“-Darstellung):

$$\left.\begin{aligned} E_{k1} &= E_k^0 + \frac{W_{11}+W_{22}}{2} + \sqrt{\frac{(W_{11}-W_{22})^2}{4} + |W_{12}|^2}, \\ \varphi_{k1} &= \cos\theta \cdot e^{i\beta} \cdot \psi_{k1}^0 + \sin\theta \cdot e^{-i\beta} \cdot \psi_{k2}^0 \end{aligned}\right\} \qquad (69, 13)$$

und

$$\left.\begin{aligned} E_{k2} &= E_k^0 + \frac{W_{11}+W_{22}}{2} - \sqrt{\frac{(W_{11}-W_{22})^2}{4} + |W_{12}|^2}, \\ \varphi_{k2} &= -\sin\theta \cdot e^{i\beta} \cdot \psi_{k1}^0 + \cos\theta \cdot \epsilon^{-i\beta} \cdot \psi_{k2}^0, \end{aligned}\right\} \qquad (69, 13')$$

wobei

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{|W_{12}|}{\frac{W_{11}-W_{22}}{2} - \sqrt{\frac{(W_{11}-W_{22})^2}{4} + |W_{12}|^2}}, \qquad (69, 14)$$

$$e^{2i\beta} = \frac{W_{12}}{|W_{12}|}. \qquad (69, 15)$$

Sehr wichtig ist der Spezialfall

$$W_{11} = W_{22}, \qquad W_{12} = W_{21}. \qquad (69, 16)$$

Für diesen Fall haben wir

$$\left.\begin{aligned} E_{k1} &= E_k^0 + W_{11} + W_{12}, \\ \varphi_{k2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{k1}^0 + \psi_{k2}^0), \end{aligned}\right\} \qquad (69, 17)$$

$$\left.\begin{aligned} E_{k2} &= E_k^0 + W_{11} - W_{12}, \\ \varphi_{k1} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{k1}^0 - \psi_{k2}^0). \end{aligned}\right\} \qquad (69, 17')$$

Die Transformation (69, 3) ist eine Drehung. Wir können die unmittelbare geometrische Analogie erhalten, wenn wir $\beta = 0$ annehmen (das verlangt, daß $W_{12} = W_{21}$). Dann sind die Koeffizienten a reell. Auch die Koeffizienten c sind reell. Statt (69, 4) können wir schreiben, wenn wir $c_1 = \xi$, $c_2 = \eta$ setzen:

$$\varphi = \xi \psi_1^0 + \eta \psi_2^0 \tag{69, 18}$$

(den Index k behalten wir im Gedächtnis). Fordert man, daß

$$\xi^2 + \eta^2 = 1, \tag{69, 19}$$

dann ist der Mittelwert der Störungsenergie W im Zustand (69, 18)

$$\overline{\overline{W}} = \int (\xi \psi_1^{*0} + \eta \psi_2^{*}) \cdot W (\xi \psi_2^0 + \eta \psi_2^0) \cdot dx. \tag{69, 20}$$

Nach (69, 6) bekommen wir

$$\overline{\overline{W}} = W_{11} \xi^2 + 2 W_{12} \xi \eta + W_{22} \eta^2. \tag{69, 21}$$

Diese Gleichung kann als Kurve zweiter Ordnung in der (ξ, η)-Ebene betrachtet werden. Der Mittelwert von W ist somit eine quadratische Form der Amplituden ξ, η, die den Zustand φ darstellen.

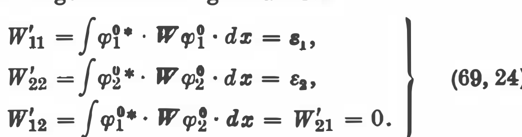
Wir führen jetzt an Stelle des Koordinatensystems ξ, η neue Koordinaten ξ', η' ein, die sich von den vorherigen durch eine Drehung um den Winkel θ unterscheiden:

$$\xi = \cos\theta \cdot \xi' - \sin\theta \cdot \eta', \qquad \eta = \sin\theta \cdot \xi' + \cos\theta \cdot \eta'. \tag{69, 22}$$

Nach Einsetzen in (69, 18) erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \xi' \varphi_1^0 + \eta' \varphi_2^0, \\ \varphi_1^0 &= \cos\theta \cdot \psi_1^0 + \sin\theta \cdot \psi_2^0, \\ \varphi_2^0 &= -\sin\theta \cdot \psi_1^0 + \cos\theta \cdot \psi_2^0. \end{aligned}\right\} \tag{69, 23}$$

Die Matrix W bezüglich der Funktionen φ_1^0 und φ_2^0 muß diagonal sein. Es gilt nämlich



$$\left.\begin{aligned} W'_{11} &= \int \varphi_1^{0*} \cdot W \varphi_1^0 \cdot dx = \varepsilon_1, \\ W'_{22} &= \int \varphi_2^{0*} \cdot W \varphi_2^0 \cdot dx = \varepsilon_2, \\ W'_{12} &= \int \varphi_1^{0*} \cdot W \varphi_2^0 \cdot dx = W'_{21} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{69, 24}$$

Abb. 49
Die geometrische Darstellung der Überführung einer Matrix zweiten Grades in Diagonalform

Der Mittelwert von W für den Zustand φ wird sich daher in anderer Form darstellen:

$$\overline{\overline{W}} = \int \varphi^* \cdot W \varphi \cdot dx = \varepsilon_1 \xi'^2 + \varepsilon_2 \eta'^2, \tag{69, 25}$$

d.h., mit den ueuen Variablen ξ', η' erhalten wir die mittlere Energie als eine auf die Hauptachsen bezogene Kurve zweiter Ordnung (Abb. 49).

Die Aufgabe, *die Matrix W auf Diagonalform zu bringen*, ist also mit der geometrischen Aufgabe identisch, *eine Kurve zweiter Ordnung auf Hauptachsen zu transformieren.* Im allgemeineren Fall sind ξ und η komplexe Größen, die Aufgaben sind also nicht identisch. Aber die Analogie bleibt bestehen, wenn man ξ und η auch in diesem Falle als Punktkoordinaten ansieht.

§ 70. Bemerkungen über die Aufhebung der Entartung

Wir zeigten, daß bei eingeschalteter Störung die Entartung des nichtgestörten Systems aufgehoben wird: Die zusammenfallenden Niveaus werden aufgespalten. Wodurch ist diese Aufspaltung bedingt? Zur Beantwortung dieser Frage wenden wir uns vor allem den Ursachen der Entartung zu.

Wir sahen, daß z. B. die Elektronenniveaus in einem Zentralfeld $(2l + 1)$-fach entartet sind (wenn man von der Spinentartung absieht). Diese Entartung wird dadurch verursacht, daß die Energie des Elektrons in einem Zentralfeld nicht von der Richtung des Bahndrehimpulses gegen das Feld abhängt. Mathematisch drückt sich das darin aus, daß der HAMILTONoperator in diesem Fall Rotationssymmetrie besitzt. Und zwar bleibt der HAMILTON-operator

$$H^0 = -\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2 + U(r) \qquad (r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}) \tag{70, 1}$$

bei einer Drehung des Koordinatensystems, bei der die Koordinaten x, y, z in x', y', z' übergehen, unverändert. Denn im Fall einer Drehung gilt

$$x^2 + y^2 + z^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2, \tag{70, 2}$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2}. \tag{70, 2'}$$

Letztere Gleichung ergibt sich am einfachsten mit $\nabla^2 = (\nabla)^2$, denn ∇ ist ein Vektoroperator, und das Quadrat eines Vektors ändert sich bei einer Drehung nicht. Somit ist

$$H^0(x, y, z) = H^0(x', y', z'). \tag{70, 3}$$

Besitzt die angelegte Störung keine Kugelsymmetrie, so wird die Energie des Elektrons von der Richtung des Drehimpulses abhängen. Dann tritt eine Aufspaltung des Niveaus ein. Damit verliert die Gleichung (70, 3) für den Operator H ihre Gültigkeit. Dieses Beispiel zeigt, daß die Entartung mit einer gewissen Symmetrie des Feldes, ihre Aufhebung aber mit der Störung dieser Symmetrie verknüpft ist.

Wir bringen noch ein Beispiel. Wir haben einen Oszillator in der x, y-Ebene, der sowohl für die x- wie für die y-Achse die gleiche Frequenz ω_0 besitzt. Die SCHRÖDINGERgleichung lautet für einen solchen Oszillator:

$$-\frac{h^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}\right) + \frac{\mu\,\omega_0^2}{2}(x^2 + y^2)\Psi = E\Psi. \tag{70, 4}$$

Der HAMILTONoperator bleibt in dieser Gleichung bei einer Drehung der Koordinaten um die z-Achse ungeändert. Er weist Rotationssymmetrie auf. Nach dem Gesagten ist also eine Entartung zu erwarten. Diese ist auch tatsächlich vorhanden. Die Gleichung (70, 4) läßt sich nämlich durch Separation der Variablen sofort lösen:

$$\Psi(x, y) = \psi_1(x)\,\psi_2(y), \qquad E = E_1 + E_2. \tag{70, 5}$$

Setzt man (70, 5) in (70, 4) ein, so erhält man auf dem üblichen Weg zwei Gleichungen:

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{\partial^2\psi_1}{\partial x^2}+\frac{\mu\,\omega_0^2}{2}x^2\psi_1=E_1\psi_1, \tag{70, 6}$$

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{\partial^2\psi_2}{\partial y^2}+\frac{\mu\,\omega_0^2}{2}y^2\psi_2=E_2\psi_2. \tag{70, 6'}$$

Diese Oszillatorgleichungen besitzen bekannte Eigenfunktionen und Eigenwerte, nämlich:

$$\psi_1(x)=\psi_{n1}(x),\quad E_1=h\,\omega_0\left(n_1+\frac{1}{2}\right),\quad n_1=0,1,2,\ldots, \tag{70, 7}$$

$$\psi_2(y)=\psi_{n2}(y),\quad E_2=h\,\omega_0\left(n_2+\frac{1}{2}\right),\quad n_2=0,1,2,\ldots \tag{70, 7'}$$

Daraus folgt

$$\Psi_{n_1n_2}(x,y)=\psi_{n_1}(x)\,\psi_{n_2}(y),\quad E_{n_1n_2}=h\,\omega_0(n_1+n_2+1). \tag{70, 8}$$

Führen wir die „Hauptquantenzahl" ein,

$$n=n_1+n_2+1,\qquad n_2=n-n_1-1, \tag{70, 9}$$

dann ist

$$\Psi_{nn_1}(x,y)=\psi_{n_1}(x)\,\psi_{n-n_1-1}(y),\quad E_n=h\,\omega_0 n,\quad n=1,2,\ldots \tag{70, 10}$$

Jeder Energiestufe E_n entsprechen dann n Funktionen ($n_2=0$, $n_2=1$, ..., $n_2=n-1$). Folglich ist eine Entartung tatsächlich vorhanden.

Wir wollen jetzt annehmen, daß die Störung W in der Änderung des Elastizitätskoeffizienten für die Schwingungen längs der y-Achse besteht. Dann wird sich die Frequenz in der y-Achse ändern. Sie möge gleich ω_1 sein. Der Hamiltonoperator des gestörten Systems erhält dann die Form

$$H=-\frac{h^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)+\frac{\mu\,\omega_0^2x^2}{2}+\frac{\mu\,\omega_1^2y^2}{2},\quad W(y)=\frac{\mu}{2}(\omega_1^2-\omega_0^2)\,y^2.$$

W ist hier die Störung. In dem angeführten Beispiel kann man eine genaue Lösung für das gestörte System finden, wenn in der Gleichung (70, 7') ω_0 durch ω_1 ersetzt wird. Daraus ergibt sich folgende Lösung:

$$\Psi_{n_1n_2}(x,y)=\psi_{n_1}(x)\,\psi_{n_2}(y);\quad E_{n_1n_2}=h\,\omega_0n_1+h\,\omega_1n_2+\frac{h\,\omega_0}{2}+\frac{h\,\omega_1}{2} \tag{70, 8'}$$

oder

$$\left.\begin{aligned}&\Psi_{n,n_1}(x,y)=\psi_{n_1}(x)\,\varphi_{n-n_1-1}(y);\\&E_{n,n_1}=h\,\omega_0n_1+h\,\omega_1(n-n_1-1)+\frac{h\,\omega_0}{2}+\frac{h\,\omega_1}{2}.\end{aligned}\right\} \tag{70, 10'}$$

Wie wir sehen, werden die Niveaus mit verschiedenem Wert von n_1 und gleichem n verschiedene Energie besitzen. Das eine Niveau E_n des nichtgestörten Systems ist in die Niveaus $E_{n,0}$; $E_{n,1}$; ...; $E_{n,n-1}$ (n-fach) aufgespalten. Die Entartung ist aufgehoben.

Aus diesen Beispielen ergibt sich: Bleibt die HAMILTONfunktion $H^0(x, y, z)$ gegenüber einer Koordinatentransformation $(x, y, z \rightarrow x', y', z')$ invariant, dann sind die Eigenwerte von E^0 entartet. Ist sie bei Hinzutreten der Störung nicht invariant, so wird die Entartung, wenigstens zum Teil, aufgehoben.

XII. *Die einfachsten Anwendungen der Störungstheorie*

§ 71. Der anharmonische Oszillator

Der harmonische Oszillator stellt eine Idealisierung realer mechanischer Systeme dar. Die wirkliche potentielle Energie von Teilchen wird niemals durch die Funktion $\frac{\mu\,\omega_0^2}{2}x^2$, sondern durch eine viel kompliziertere Funktion $U(x)$ ausgedrückt. Der erste Ausdruck gilt nur für kleine Werte von x. Um den Ausdruck der potentiellen Energie genauer zu bekommen, müssen wir außer dem Glied $\frac{\mu\,\omega_0^2}{2}x^2$ noch die höheren Glieder der Entwicklung von $U(x)$ nach Potenzen von x berücksichtigen:

$$U(x) = \frac{\mu\,\omega_0^2}{2}x^2 + \lambda x^3. \tag{71, 1}$$

Solange die Zusatzglieder klein bleiben, haben wir es mit einem harmonischen Oszillator zu tun, der durch die kleine Abweichung vom Potentialverlauf des idealen harmonischen Oszillators gestört ist. Einen solchen Oszillator nennen wir *anharmonisch*.

Wir suchen die Energieniveaus des anharmonischen Oszillators, wobei wir die Zusatzglieder von (71, 1) als klein (d. h. λ klein) betrachten. Wir lösen diese Aufgabe durch die Methode der Störungstheorie, indem wir uns auf die bereits bekannten Lösungen für den harmonischen Oszillator beziehen. Die Störung W wird hier durch die Zusatzglieder im Ausdruck für die potentielle Energie[1])

$$W(x) = \lambda x^3 + \cdots \tag{71,2}$$

dargestellt. Die Energieniveaus des nichtgestörten Systems ($\lambda = 0$) sind die Niveaus des harmonischen Oszillators. Wir bezeichnen sie und die entsprechenden Eigenfunktionen mit

$$E_n^0 = h\,\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right), \qquad \psi_n^0(x). \tag{71, 3}$$

---

[1]) Wir können annehmen, daß das Spektrum des gestörten Systems diskret bleibt, da λx^3 ein Korrekturglied ist, das für große x nicht mehr richtig ist. Somit braucht aus der Form der Korrektur (71, 2) nicht geschlossen zu werden, daß das asymptotische Verhalten von $U(x)$ sich radikal geändert hätte, wie das im § 67 angenommen wurde, wo wir das Zusatzglied λx^3 formell als auch für große x gültig betrachteten.

In diesem Falle besteht keine Entartung: Zu jedem Niveau gehört nur ein Zustand ψ_n^0. Die Matrixelemente der Störungsenergie W sind

$$W_{mn} = \int \psi_m^{*0} \cdot W\psi_n^0 \cdot dx = \lambda \int \psi_m^{*0} x^3 \psi_n^0 \, dx = \lambda (x^3)_{mn}, \qquad (71,4)$$

worin mit $(x^3)_{mn}$ die Matrixelemente für x^3 bezeichnet sind.

Nach der Formel (67, 10) ist die Energie des k-ten Niveaus in zweiter Näherung

$$E_k = E_k^0 + \lambda (x^3)_{kk} + \lambda^2 \sum_{n \neq k} \frac{(x^3)_{nk} (x^3)_{kn}}{E_k^0 - E_n^0}. \qquad (71,5)$$

Es genügt also, die Matrix $(x^3)_{mn}$ zu berechnen. Wir könnten sie unmittelbar aus der Formel (71, 4) mit Hilfe der Funktion ψ_n^0 berechnen [s. (47, 11)]. Aber wir gehen einfacher vor. Die Matrix x_{mn} ist uns bekannt (s. 48, 8). Nach der Regel für die Matrizenmultiplikation können wir aus der Matrix x_{mn} die Matrix $(x^3)_{mn}$ berechnen, und zwar ist

$$(x^3)_{kn} = \sum_l x_{kl} (x^2)_{ln} = \sum_l x_{kl} \sum_m x_{lm} x_{mn} = \sum_l \sum_m x_{kl} x_{lm} x_{mn}. \qquad (71,6)$$

Setzen wir hier die Werte der Matrixelemente x_{kl}, x_{lm}, x_{mn} aus (48, 8) ein, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} (x^3)_{kn} = \left(\frac{h}{\mu\omega_0}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_l \sum_m \left(\sqrt{\frac{k}{2}}\,\delta_{k-1,l} + \sqrt{\frac{k+1}{2}}\,\delta_{k+1,l}\right) \\ \cdot \left(\sqrt{\frac{l}{2}}\,\delta_{l-1,m} + \sqrt{\frac{l+1}{2}}\,\delta_{l+1,m}\right) \cdot \left(\sqrt{\frac{m}{2}}\,\delta_{m-1,n} + \sqrt{\frac{m+1}{2}}\,\delta_{m+1,n}\right). \end{aligned}\right\} \qquad (71,7)$$

Infolge der auftretenden δ-Symbole wird die Doppelsumme über l und m einfach summiert. Wir erhalten

$$\left.\begin{aligned} (x^3)_{kn} = \left(\frac{h}{\mu\omega_0}\right)^{\frac{3}{2}} \Bigg\{ \sqrt{\frac{k(k-1)(k-2)}{8}}\,\delta_{k-3,n} + \sqrt{\frac{9}{8}k^3}\,\delta_{k-1,n} + \\ + \sqrt{\frac{9}{8}(k+1)^3}\,\delta_{k+1,n} + \sqrt{\frac{(k+1)(k+2)(k+3)}{8}}\,\delta_{k+3,n} \Bigg\} \end{aligned}\right\} \qquad (71,8)$$

Daraus folgt, daß $(x^3)_{kk} = 0$ und daher die Korrektur für E_k^0 in der ersten Näherung gleich Null ist. Die Korrektur der zweiten Näherung, die eine Summe über n enthält, ist ebenfalls leicht zu berechnen, da nach (71, 8) in der Summe nur vier Glieder übrigbleiben: $n = k \pm 3$, $n = k \pm 1$. Außerdem ist $(x^3)_{kn} = (x^3)_{nk}$. Setzen wir daher (71, 8) in (71, 5) ein und berücksichtigen (71, 3), so finden wir

$$E_k = h\omega_0\left(k + \frac{1}{2}\right) - \frac{\lambda^2}{h\omega_0}\left(\frac{h}{\mu\omega_0}\right)^3 \frac{15}{4}\left(k^2 + k + \frac{11}{30}\right), \quad k = 0, 1, 2, \ldots \qquad (71,9)$$

Das ist der gesuchte angenäherte Ausdruck für die Energieniveaus eines Oszillators unter Berücksichtigung des anharmonischen Korrekturgliedes λx^3.

Die Bedingung für die Anwendbarkeit unserer Näherung ist leicht zu finden. Das Matrixelement $(x^3)_{kn}$ der Störungsenergie für große Quantenzahlen k ist nach (71, 8) der Größenordnung nach gleich

$$W_{kn} \approx \lambda \left(\frac{h}{\mu\,\omega_0}\right)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{3}{2}}.$$

Die Niveauunterschiede sind $E_k^0 - E_n^0 \approx h\,\omega_0$. Somit wird die Bedingung für die Anwendbarkeit der Störungstheorie (67, 13)

$$\lambda \left(\frac{h}{\mu\,\omega_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{k^{\frac{3}{2}}}{h\,\omega_0} \ll 1. \tag{71, 10}$$

Unsere Näherung gilt also für nicht allzu hohe Niveaus, und zwar für

$$k \ll \left(\frac{h\,\omega_0}{\lambda}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\mu\,\omega_0}{h}\right). \tag{71, 10'}$$

In die Sprache der klassischen Mechanik übersetzt, bedeutet diese Bedingung, daß die Schwingungsamplitude nicht zu groß sein darf.

Die Formel (71, 9) findet Anwendung bei der Berechnung der Schwingungsterme von Molekülen. Im § 54 haben wir uns bei der Untersuchung eines zweiatomigen Moleküls auf das zweite Glied in der Entwicklung der potentiellen Energie $U(x)$ nach Potenzen der Abweichung (x) von der Gleichgewichtslage beschränkt und daher für das Molekül harmonische Schwingungen erhalten. Hätten wir auch das folgende Glied der Entwicklung berücksichtigt, was im allgemeinen geschehen muß, dann wären die Schwingungsniveaus des Moleküls nicht durch die Formel (71, 3), sondern durch (71, 9) bestimmt worden.

§ 72. Die Aufspaltung der Spektrallinien im elektrischen Feld

Wie aus dem Experiment hervorgeht, werden die Spektrallinien der Atome in einem elektrischen Feld aufgespalten (der sogenannte STARKeffekt). Das Experiment zeigt, daß die Wirkung eines schwachen elektrischen Feldes auf das Wasserstoffatom und andere Atome sehr verschieden ist. Im Wasserstoff ist die Aufspaltung proportional zum elektrischen Feld $\mathfrak{E}$, bei allen anderen Atomen aber proportional $\mathfrak{E}^2$. In starken Feldern (der Größenordnung 10^5 V/cm) tritt eine zusätzliche Aufspaltung ein, die höheren Potenzen von $\mathfrak{E}$ proportional ist. Außerdem wurde beobachtet, daß sich bei Verstärkung des Feldes die Spektrallinien verbreitern und schließlich ganz verschwinden. Diese Erscheinung werden wir im § 101 untersuchen. Jetzt betrachten wir Felder, die schwächer sind als 10^5 V/cm.

Aus dem Vergleich des inneratomaren elektrischen Feldes

$$\mathfrak{E}_0 = \frac{e}{a^2} = 5{,}13 \cdot 10^9 \text{ V/cm}$$

(a ist der Radius der ersten BOHRschen Bahn) mit dem äußeren Feld ($\mathfrak{E} < 10^5$ V/cm) folgt, daß die Wirkung des äußeren Feldes innerhalb weiter Grenzen als Störung betrachtet werden kann. Diese Tatsache benutzen wir zur Berechnung der Energieniveaus und Wellenfunktionen des Atomelektrons bei angelegtem äußeren Feld $\mathfrak{E}$.

Wir bezeichnen die potentielle Energie des Leuchtelektrons im Atom mit $U(r)$. Haben wir jetzt ein äußeres homogenes elektrisches Feld der Stärke $\mathfrak{E}$, so erhält das Elektron eine gewisse zusätzliche potentielle Energie W. Diese Energie läßt sich leicht berechnen.

Wir wählen die z-Achse als Richtung des elektrischen Feldes $\mathfrak{E}$. Dann wird die potentielle Energie des Elektrons im Feld

$$W = e\,|\mathfrak{E}|\,z = -D_z\,|\mathfrak{E}|, \tag{72, 1}$$

worin $D_z = -ez$ die Komponente des elektrischen Moments in der z-Richtung[1]) ist. Die gesamte potentielle Energie des Elektrons ist

$$U'(r) = U(r) + e\,|\mathfrak{E}|\,z. \tag{72, 2}$$

Die SCHRÖDINGERgleichung für stationäre Zustände nimmt folgende Form an:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + [U(r) + e\,|\mathfrak{E}|\,z]\,\psi = E\psi. \tag{72, 3}$$

Die Störung W bezieht sich auf den im § 67 untersuchten Fall. Selbst ein beliebig kleines Feld $|\mathfrak{E}|$ verändert das asymptotische Verhalten der potentiellen Energie. Ist $|\mathfrak{E}| = 0$, dann ist $U' \to 0$ bei $z \to \pm\infty$, ist aber $|\mathfrak{E}| \neq 0$, dann wird $U' \to \pm\infty$ bei $z \to \pm\infty$. Wir können daher die Störungstheorie (für kleine λ) nur in dem Sinne des § 67 anwenden. Wir finden somit unter Anwendung der Störungstheorie die Energiewerte E_n, bei denen sich das Elektron hinreichend lange Zeit in der Nähe des Atoms aufhält („quasistationäre" Zustände). Betrachten wir W in diesem Sinne als Störung, so nehmen wir den Zustand des Elektrons im Atom bei fehlendem äußerem Feld als bekannt an.

Wir untersuchen zunächst ein wasserstoffähnliches Atom und bezeichnen die Energieniveaus des Atoms bei fehlendem Feld mit

$$E = E^0_{nl}, \quad 0 \leq l \leq n-1, \quad n = 1, 2, 3 \ldots \tag{72, 4}$$

und die entsprechenden Wellenfunktionen mit

$$\psi^0_{nlm} = R_{nl}(r)\,A_{lm}\,P^m_l(\cos\vartheta)\,e^{im\varphi}, \quad -l \leq m \leq l. \tag{72, 5}$$

Jedes Niveau E^0_{nl} ist $(2l+1)$-fach entartet infolge der verschiedenen Richtungsmöglichkeiten des Bahnmoments m_z. Da wir ein bestimmtes Energieniveau n, l untersuchen, können wir die Indizes n, l fortlassen und

[1]) Die Ladung des Elektrons setzen wir gleich $-e$ und legen den Koordinatenursprung in den Atommittelpunkt.

behalten nur den Index m bei. Dann bezeichnen wir der Einfachheit halber die dem Niveau E_{nl}^0 zugehörigen Funktionen mit

$$\psi_{-l}^0, \quad \psi_{-l+1}^0, \ldots, \quad \psi_m^0, \ldots, \quad \psi_l^0. \tag{72, 6}$$

Die allgemeinste Funktion für den Zustand mit der Energie E_{nl}^0 ist dann

$$\varphi = \sum_{m=-l}^{+l} c_m \psi_m^0. \tag{72, 7}$$

Wir berechnen nun den Mittelwert der Projektion D_z des elektrischen Moments in diesem Zustand. Es gilt

$$\overline{D}_z = \int \varphi^* \cdot D_z \varphi \cdot d\tau = \sum_m \sum_{m'} c_m^* c_{m'} \int \psi_m^{0*} \cdot D_z \psi_{m'}^0 \cdot d\tau = \sum_m \sum_{m'} c_m^* c_{m'} (D_z)_{m m'}, \tag{72, 8}$$

worin

$$(D_z)_{m m'} = \int \psi_m^{0*} \cdot D_z \psi_{m'}^0 \cdot d\tau \tag{72, 9}$$

das Matrixelement des elektrischen Dipolmoments D_z ist. Aus (72, 1) folgt, daß die Matrixelemente der Störungsenergie W

$$W_{m m'} = -(D_z)_{m m'} \, |\mathfrak{E}| \tag{72, 10}$$

sind. Wir wollen $(D_z)_{m m'}$ berechnen. Setzen wir die Wellenfunktionen ψ_{nlm}^0 aus (72, 5) in (72, 10) ein und berücksichtigen, daß $z = r \cdot \cos\vartheta$ ist, so erhalten wir

$$(D_z)_{m m'} = -e \int_0^\infty R_{nl}^2 r^3 \, dr \int_0^\pi P_l^m P_l^{m'} \cos\vartheta \, \sin\vartheta \, d\vartheta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} \, d\varphi. \tag{72, 11}$$

Ist $m \neq m'$, so ist dieses Integral Null, da $e^{i(m-m)\varphi}$ eine periodische Funktion von φ ist. Ist aber $m = m'$, dann ist das zweite Integral in (72, 11) eine ungerade Funktion von $\cos\vartheta$ und daher Null. Somit haben wir $(D_z)_{m m'} = 0$. Daher ist für jeden zum Niveau E_{nl}^0 gehörigen Zustand der Mittelwert $\overline{D}_z$ (72, 9) des elektrischen Dipolmoments Null. Nach (72, 1) ist auch die Störungsenergie Null. Daraus folgt, daß im elektrischen Feld bei wasserstoffähnlichen Atomen keine dem Feld proportionale Aufspaltung der Niveaus auftreten kann, da der Mittelwert des Dipolmoments Null ist. Eine den höheren Potenzen des Feldes proportionale Aufspaltung wird es aber geben; denn die Eigenfunktionen bei eingeschaltetem Feld werden von ψ_{nlm}^0 verschieden sein (ψ_{nlm}^0 nullte Näherung!). In erster Näherung können wir ansetzen:

$$\psi_{nlm} = \psi_{nlm}^0 + u_{nlm} + \cdots, \tag{72, 12}$$

wo u_{nlm} das dem Felde $|\mathfrak{E}|$ proportionale Zusatzglied ist.

Die Berechnung zeigt, daß in dieser Näherung, die bereits die Deformation des Atoms berücksichtigt, das mittlere Dipolmoment $\overline{D}_z$ nicht Null, sondern dem Feld $|\mathfrak{E}|$ proportional ist:

$$\overline{D}_z = \alpha \, |\mathfrak{E}|. \tag{72, 13}$$

Dieses Dipolmoment wird durch die Polarisierung des Atoms im Feld hervorgebracht. Die potentielle Energie dieses Moments im Feld $\mathfrak{E}$ ist

$$W = -\frac{\alpha}{2}\mathfrak{E}^2, \tag{72, 14}$$

was der Polarisationsarbeit

$$W = -\int^{\mathfrak{E}} \mathfrak{E}\, d(D_z)$$

entspricht, die geleistet wird, wenn das Feld von Null bis $\mathfrak{E}$ anwächst.

Die Verschiebung der Energieniveaus wird daher proportional $\mathfrak{E}^2$ sein. Auf die Berechnung der Größe α, die als *Polarisierbarkeit* bezeichnet wird, gehen wir nicht ein.[1])

Anders verhält es sich im Wasserstoffatom. Hier ist neben der mit den verschiedenen Richtungen des Bahndrehimpulses verbundenen Entartung noch eine „l"-Entartung vorhanden. Zu jedem Energieniveau E_n^0 gehören n^2 Funktionen der Form (72, 5), die sich sowohl in der Zahl l ($l = 0, 1, \ldots, n-1$) wie auch in der Zahl m voneinander unterscheiden. Behalten wir die Niveaunummer im Gedächtnis, so können wir die zum Niveau E_n^0 gehörenden Funktionen wie folgt schreiben:

$$\psi_{lm}^0, \quad l = 0, 1, 2, \ldots, n-1; \quad m = 0, \pm 1, \ldots, \pm l, \tag{72, 15}$$

und zwar insgesamt n^2 solcher Funktionen. Der allgemeinste Zustand, der zum Niveau E_n^0 gehört, ist jetzt

$$\varphi = \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm}\psi_{lm}^0. \tag{72, 16}$$

Infolge der Überlagerung der Funktionen (72, 16) mit verschiedenen l-Werten ist das mittlere elektrische Moment $\overline{D}_z$ im Zustand φ nicht gleich Null (siehe die Berechnung im folgenden Paragraphen). Daher ist auch die mittlere zusätzliche Energie im Feld $\mathfrak{E}$ im Zustand φ

$$\overline{W} = -|\mathfrak{E}|\,\overline{D}_z, \tag{72, 17}$$

also im allgemeinen nicht gleich Null, sondern dem Feld proportional. Demzufolge wird auch die Niveauverschiebung dem Feld proportional sein, was in Wirklichkeit auch beobachtet wird. Somit wird das verschiedene Verhalten des Wasserstoffatoms und der wasserstoffähnlichen Atome im elektrischen Feld dadurch verursacht, daß im ersten in der dem Niveau E_n^0 zugehörigen Gruppe von Zuständen ein Dipolmoment vorhanden ist, während im zweiten Fall die auf das Niveau E_{nl}^0 bezügliche Gruppe von Atomzuständen kein Dipolmoment besitzt. Dieses tritt nur als Ergebnis der Polarisation (Deformation) des Atoms in Erscheinung.

[1]) Siehe z. B. [4], wo die Berechnung von α für He angeführt ist. Wir bemerken, daß die Formel für die Polarisierbarkeit α aus der Dispersionstheorie (§ 92) gewonnen werden kann, wenn man dort die Frequenz ω des äußeren Feldes Null setzt.

§ 73. Die Aufspaltung der Spektrallinien des Wasserstoffatoms im elektrischen Feld

Die Diskussion der allgemeinen Formel für die Niveauaufspaltung der Wasserstofflinien im elektrischen Feld kann der Leser in vielen Lehrbüchern finden.[1]) Wir beschränken uns auf die Besprechung eines Beispiels, an dem das Wesentliche leicht zu erkennen ist, und zwar untersuchen wir die Aufspaltung des zweiten Energieniveaus ($n = 2$) des Wasserstoffatoms (das erste Niveau ist nicht entartet und wird daher nicht aufgespalten). Wir behandeln also den einfachsten Fall.

Dem angegebenen Energieniveau entsprechen vier Zustände, die durch folgende Wellenfunktionen charakterisiert sind:

$$\psi_{200} = R_{20}(r) \cdot Y_{00} \quad (s\text{-Term})$$

$$\left.\begin{aligned} \psi_{210} &= R_{21}(r) \cdot Y_{10} \\ \psi_{211} &= R_{21}(r) \cdot Y_{11} \\ \psi_{21,-1} &= R_{21}(r) \cdot Y_{1,-1} \end{aligned}\right\} \quad (p\text{-Term}) \qquad (73, 1)$$

Nach (25, 16) ist

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos\vartheta, \quad Y_{1,\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cdot \sin\vartheta\, e^{\pm i\varphi}. \qquad (73, 2)$$

Ferner erhalten wir aus (50, 19) die Radialfunktionen R_{nl}:

$$\left.\begin{aligned} R_{20} &= \frac{1}{\sqrt{2a^3}}\, e^{-\frac{r}{2a}}\left(1 - \frac{r}{2a}\right), \\ R_{21} &= \frac{1}{\sqrt{6a^3}}\, e^{-\frac{r}{2a}}\, \frac{r}{2a}, \end{aligned}\right\} \qquad (73, 3)$$

wo a der Radius der BOHRschen Bahn und $(2a^3)^{-\frac{1}{2}}$ und $(6a^3)^{-\frac{1}{2}}$ Normierungsfaktoren sind. Wir berücksichtigen

$$x = r \sin\vartheta \cos\varphi, \quad y = r \sin\vartheta \sin\varphi, \quad z = r \cos\vartheta$$

und erhalten dann für die Funktionen (73, 1)

$$\left.\begin{aligned} \psi_{200} &= \psi_1^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{20} = f(r), \\ \psi_{210} &= \psi_2^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{21} \frac{z}{r} = F(r)\, z, \\ \psi_{211} &= \psi_3^0 = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{21} \frac{x + iy}{r} = F(r) \frac{x + iy}{\sqrt{2}}, \\ \psi_{21,-1} &= \psi_4^0 = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{21} \frac{x - iy}{r} = F(r) \frac{x - iy}{\sqrt{2}}. \end{aligned}\right\} \qquad (73, 4)$$

[1]) Siehe z. B. [35].

Der allgemeinste Zustand, der zum Niveau E_2^0 gehört, ist

$$\varphi = \sum_{\alpha=1}^{4} c_\alpha \psi_\alpha^0. \tag{73, 5}$$

Um angenähert die Energieniveaus und Wellenfunktionen bei angelegtem äußerem Feld $\mathfrak{E}$ zu bestimmen, müssen wir nach der Störungstheorie die Gleichungen (68, 10) lösen, die in unserem Falle lauten:

$$[E_2^0 - E + W_{\beta\beta}]\, c_\beta + \sum_{\alpha=1}^{4} W_{\beta\alpha} c_\alpha = 0; \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3, 4. \tag{73, 6}$$

$$W_{\beta\alpha} = \int \psi_\beta^{0*}\, e\, |\mathfrak{E}|\, z \psi_\alpha^0\, d\tau. \tag{73, 7}$$

Aus der Darstellung der Funktionen in der Form (73, 4) ist leicht zu erkennen, daß alle Integrale in (73, 7) wegen der ungeraden Integranden Null sind, mit Ausnahme zweier, und zwar

$$W_{12} = W_{21} = e\, |\mathfrak{E}| \int f(r)\, F(r)\, z^2\, d\tau. \tag{73, 8}$$

Das Integral (73, 8) ist aber in Polarkoordinaten leicht zu berechnen. Auf Grund von (73, 4) und (73, 3) haben wir

$$W_{12} = \frac{e\, |\mathfrak{E}|\, \sqrt{3}}{4\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{12}} \cdot \frac{1}{a^3} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-\frac{r}{2a}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) \frac{e^{-\frac{r}{2a}}}{r} \cdot \frac{r}{2a} z^2$$
$$\cdot\, r^2 \sin\vartheta\, dr\, d\vartheta\, d\varphi.$$

Nun ist

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} z^2 \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = r^2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2\vartheta \sin\vartheta\, \partial\vartheta\, d\varphi = \frac{4\pi}{3} r^2.$$

Führen wir die Variable $\xi = \frac{r}{a}$ ein, so erhalten wir schließlich

$$W_{12} = W_{21} = \frac{e\, |\mathfrak{E}|\, a}{12} \int_0^\infty e^{-\xi} \left(1 - \frac{\xi}{2}\right) \xi^4\, d\xi = -\, 3\, e\, |\mathfrak{E}|\, a. \tag{73, 8'}$$

Wir schreiben jetzt das Gleichungssystem (73, 6) ausführlich hin und bekommen auf Grund dessen, was über die Matrixelemente $W_{\alpha\beta}$ gesagt wurde,

$$\left.\begin{aligned} (E_2^0 - E)\, c_1 + W_{12} c_2 &= 0, \\ (E_2^0 - E)\, c_2 + W_{21} c_1 &= 0, \\ (E_2^0 - E)\, c_3 &= 0, \\ (E_2^0 - E)\, c_4 &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{73, 6'}$$

Die Determinante $\Delta_2(E)$ dieses Systems muß Null sein (s. § 68):

$$\left.\begin{aligned}\Delta_2(E) &= \begin{vmatrix} E_2^0 - E & W_{12} & 0 & 0 \\ W_{21} & E_2^0 - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_2^0 - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_2^0 - E \end{vmatrix} = \\ &= (E_2^0 - E)^2 [(E_2^0 - E)^2 - W_{12}^2] = 0 .\end{aligned}\right\} \quad (73, 9)$$

Daraus finden wir die Wurzeln E_1, E_2, E_3, E_4, die der Energie der gestörten Niveaus gleich sind:

$$E_1 = E_2^0 + W_{12}, \quad E_2 = E_2^0 - W_{12}, \quad E_3 = E_4 = E_2^0. \quad (73, 10)$$

Die Entartung ist somit nur zum Teil aufgehoben: Das vierfache Niveau wird nur in drei verschiedene Niveaus aufgespalten.[1])

Das Bild dieser Aufspaltung gibt Abb. 50 wieder.

Als Ergebnis erhalten wir an Stelle der einen Spektrallinie, die dem Übergang $E_2^0 \to E_1^0$ entspricht (der Übergang ist in der Abb. 50 durch den Pfeil a angedeutet), drei Linien, die den Übergängen

$$(a)\ E_3, E_4 \to E_1^0,$$
$$(b)\ E_1 \to E_1^0,$$
$$(c)\ E_2 \to E_1^0$$

entsprechen, d. h., die Spektrallinien werden im elektrischen Feld aufgespalten. (Wir bemerken, daß wir der Einfachheit halber die Aufspaltung der ersten Linie der ultravioletten LYMAN-Serie berechneten, während

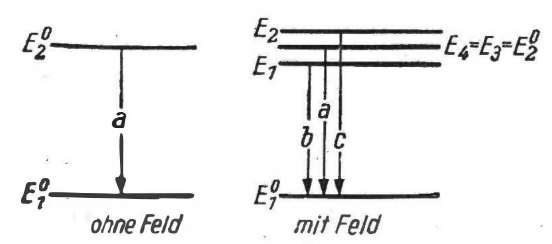


Abb. 50. Die Aufspaltung des ($n = 2$)-Niveaus des Wasserstoffatoms im elektrischen Feld

STARK die Aufspaltung der Linien der BALMER-Serie [sichtbares Licht] untersuchte.)

Aus (73, 10) und (73, 8) folgt, daß die Differenz ΔE der Energieniveaus E_1 und E_2 gleich $6e\,|\mathfrak{E}|\,a$, d. h. $\Delta E \approx 3 \cdot 10^{-8}\,|\mathfrak{E}|$ eV ist, wenn $|\mathfrak{E}|$ in V/cm gegeben ist. Die Aufspaltung ist gering; selbst für $|\mathfrak{E}| = 10^4$ V/cm ist $\Delta E = 3 \cdot 10^{-4}$ eV und die Differenz $E_2^0 - E_1^0 \approx 10$ eV.

[1]) Ohne Feld hätten wir einen HAMILTONoperator mit Kugelsymmetrie. Bei vorhandenem Feld bleibt nur noch die Rotationssymmetrie um die Feldrichtung übrig.

Wir berechnen jetzt in nullter Näherung die zu den Niveaus E_1, E_2, E_3 und E_4 gehörenden Wellenfunktionen φ. Dazu müssen wir die Amplituden c_α aus den Gleichungen (73, 6′) bestimmen. Setzen wir in (73, 6′) $E = E_3 = E_4 = E_2^0$ ein, so finden wir, daß c_3 und $c_4 \neq 0$, $c_1 = c_2 = 0$ sind. Folglich wird der allgemeinste Zustand für die unverschobenen Niveaus durch die Funktion

$$\varphi = c_3\psi_3^0 + c_4\psi_4^0 \quad \text{bei} \quad E = E_2^0 \tag{73, 11}$$

beschrieben, worin c_3 und c_4 beliebig sind (die Entartung ist nicht aufgehoben). Setzen wir in (73, 6′) $E = E_1 = E_2^0 + W_{12}$, so erhalten wir $c_3 = c_4 = 0$, $c_1 = c_2$. Dem Niveau E_1 entspricht folglich die Wellenfunktion

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^0 + \psi_2^0), \quad E_1 = E_2^0 + W_{12}. \tag{73, 12}$$

Auf dem gleichen Wege berechnen wir für $c_3 = c_4 = 0$ und $c_1 = -c_2$ die Wellenfunktion der Form

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^0 - \psi_2^0), \quad E_2 = E_2^0 - W_{12}. \tag{73, 12′}$$

(Der Faktor $\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)$ dient der Normierung von φ_1 und φ_2 auf Eins.) Somit sind bei vorhandenem Feld $\mathfrak{E}$ die Wellenfunktionen der stationären Zustände[1]) gleich φ_1, φ_2 und $\varphi_3 = \psi_3^0$, $\varphi_4 = \psi_4^0$. Wir überlassen es dem Leser, sich selbst davon zu überzeugen, daß, wie es auch nach der allgemeinen Theorie sein muß, die Störmatrix W in der neuen Darstellung

$$W'_{\alpha\beta} = e\,|\mathfrak{E}|\int \varphi_\alpha^* z \varphi_\beta\, d\tau \tag{73, 13}$$

eine Diagonalmatrix ist:

$$W' = \begin{Vmatrix} 3ea\,|\mathfrak{E}| & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3ea\,|\mathfrak{E}| & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix}. \tag{73, 14}$$

Daraus folgt, daß wir das erhaltene Bild der Niveauaufspaltung auch noch so erklären können: Die Niveaus E_3 und E_4 werden nicht verschoben, weil das elektrische Moment in den Zuständen φ_3 und φ_4 Null ist. Die Verschiebung der Niveaus E_1 und E_2 ist dagegen dadurch bedingt, daß in den Zuständen φ_1 und φ_2 das Moment gleich $3ae\,|\mathfrak{E}|$ bzw. $-3ae\,|\mathfrak{E}|$, d. h. im ersten Fall dem Feld entgegen, im zweiten ihm gleichgerichtet ist.

---

[1]) Genauer „nahezu stationären". Vgl. §§ 99, 101.

§ 74. Die Aufspaltung der Spektrallinien im schwachen Magnetfeld

Die im § 62 untersuchte Theorie der Aufspaltung von Spektrallinien im Magnetfeld ist bei weitem nicht vollständig, da sie die Multiplettstruktur der Spektrallinien nicht berücksichtigt. Nun wollen wir auch diese untersuchen.

Der HAMILTONoperator H eines Atomelektrons, das sich in einem Magnetfeld befindet, ist nach (62, 6)

$$H = H^0 + \frac{e|\mathfrak{H}|}{2\mu c}(m_z + h\sigma_z) = H^0 + \frac{e|\mathfrak{H}|}{2\mu c}(m_z + 2s_z) \qquad (74, 1)$$

(dabei vernachlässigen wir die Glieder mit $\mathfrak{H}^2$). H^0 ist der HAMILTONoperator bei fehlendem äußerem Magnetfeld:

$$H^0 = -\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2 + U(r). \qquad (74, 2)$$

Berücksichtigen wir die Multiplettstruktur des Spektrums, so müssen wir diesen HAMILTONoperator *durch Glieder der Wechselwirkungsenergie zwischen Spin- und Bahnbewegung ergänzen* (diese bestimmen, wie im § 65 erläutert wurde, die Feinstruktur der Spektren). Ferner erinnern wir uns der Bemerkung im § 65, wonach die Korrekturen infolge der Abhängigkeit der Elektronenmasse von der Geschwindigkeit (relativistischer Effekt) von der gleichen Größenordnung sind wie die Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn. Alle diese Zusatzglieder zur Energie des Elektrons, die die Multiplizität verursachen, fassen wir zusammen:

$$W^0 = W^0\left(x, y, z, s - ih\frac{\partial}{\partial x}, \quad -ih\frac{\partial}{\partial y}, \quad -ih\frac{\partial}{\partial z}\right). \qquad (74, 3)$$

Wir werden die Form dieses Operators nicht angeben, sondern beschränken uns auf die Argumente, von denen er abhängt. Das Auftreten von Operatoren des Elektronenimpulses in W^0 erklärt sich allein schon dadurch, daß das durch die Bahnbewegung des Elektrons geschaffene innere Magnetfeld $\mathfrak{H}_l$ von der Geschwindigkeit des Elektrons und folglich auch von seinem Impuls abhängt.[1]) Den gesamten HAMILTONoperator können wir daher in folgender Form schreiben:

$$H = H^0 + W^0 + W, \quad W = \frac{e|\mathfrak{H}|}{2\mu c}(m_z + 2s_z). \qquad (74, 4)$$

Wir werden zwei Fälle unterscheiden: den ersten, bei dem das Magnetfeld so groß ist, daß die Energie W des Elektrons im äußeren Feld weitaus größer ist

[1]) Nach dem BIOT-SAVARTschen Gesetz ist dieses Feld

$$\mathfrak{H}_l = \frac{e}{c}\,\mathfrak{v}\times\mathfrak{r}\cdot\frac{1}{r^3},$$

wo $\mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit des Elektrons und $\mathfrak{r}$ der Radiusvektor vom Elektron zum Aufpunkt sind.

als die Energie W^0, die die Multiplettaufspaltung verursacht, und den zweiten, in dem die Energie W des äußeren Feldes wesentlich kleiner ist als die Energie W^0 (schwache Magnetfelder).

Wir präzisieren den Begriff des „starken“ und „schwachen“ Feldes. Wir bemerken, daß die Energie W^0, die wir vernachlässigen, der Größenordnung nach gleich ist der Energiedifferenz der Niveaus im Dublett (s. Abb. 46). Wir bezeichnen diese Größe mit

$$\Delta E_{jj'} = E^0_{nlj} - E^0_{nlj'}. \tag{74, 5}$$

Die vom Magnetfeld verursachte Aufspaltung ist nach (62, 13) von der Größenordnung $\frac{eh}{2\mu c}|\mathfrak{H}|$. Daher entspricht die im § 62 untersuchte Näherung der Bedingung

$$\frac{eh}{2\mu c}|\mathfrak{H}| \gg |\Delta E_{jj'}|. \tag{74. 6}$$

Ist z. B. $\Delta E_{jj'} = 5{,}3 \cdot 10^{-15}$ erg (die Linien D_1 und D_2 des Na, s. Abb. 46), dann ergibt (74, 6) $|\mathfrak{H}| \gg 5{,}7 \cdot 10^5$ Gauß. Ein schwaches Feld dagegen ermittelt sich aus der Ungleichung $W^0 \gg W$, d. h.

$$\frac{eh}{2\mu c}|\mathfrak{H}| \ll |\Delta E_{jj'}| \quad \text{oder} \quad |\mathfrak{H}| \ll \left|\frac{2\mu c}{eh}\Delta E_{jj'}\right|. \tag{74, 7}$$

Im ersten Fall (starke Felder!) können wir die Größe W^0 gegenüber W vernachlässigen. Dann erhalten wir den bereits im § 62 untersuchten Fall (den einfachen ZEEMAN-Effekt). Im Falle schwacher Felder ist der Niveauabstand im Multiplett ΔE_{jj} bedeutend größer als $\frac{eh}{2\mu c}|\mathfrak{H}|$; wir können daher in nullter Näherung die Energie des Elektrons im äußeren Feld gegenüber W_0 vernachlässigen und

$$H = H^0 + W^0 \tag{74, 8}$$

als HAMILTONoperator des nicht gestörten Systems und W^0 als Störung auffassen. Das in diesem Fall entstehende Bild der Niveauaufspaltung ist weitaus komplizierter als das im § 62 behandelte. Die Erscheinung selbst wird der *zusammengesetzte* (mitunter sagt man auch, der *anomale*) ZEEMAN-*Effekt* genannt.

Um diese Aufspaltung zu untersuchen, bemerken wir, daß die Energieniveaus des nichtgestörten Systems E^0_{nlj} [HAMILTONoperator (74, 8)] $(2j+1)$-fach entartet sein werden, wie das im § 65 erläutert wurde, entsprechend den verschiedenen Orientierungsmöglichkeiten des Gesamtdrehimpulses $\mathfrak{j}$. Bei angelegtem äußerem Feld muß sich ein solches Niveau aufspalten, da den verschiedenen Richtungen von $\mathfrak{j}$ verschiedene Energien des magnetischen Moments im äußeren Feld $\mathfrak{H}$ entsprechen. Um diese Aufspaltung zu finden, müssen wir die Eigenwerte der Störungsenergie W bestimmen. Wir erinnern dabei (vgl. § 65), daß die Zustände des nichtgestörten Systems mit Rücksicht auf die Multiplizität durch vier Quantenzahlen n, l, j, m_j gekennzeichnet sind. Die Matrixelemente der Störungsenergie W werden daher

die Form $W_{nljm_j, n'l'j'm'_j}$ haben. Beschränken wir uns auf die erste Näherung, so müssen wir, wie im § 68 gezeigt wurde, die Matrixelemente der Störungsenergie, die sich auf verschiedene Niveaus des nichtgestörten Systems beziehen, vernachlässigen. Da wir diese Niveaus durch die Zahlen n, l, j numerieren, so sind in nullter Näherung nur die Elemente

$$W_{m_j m'_j} = W_{nljm_j, nljm'_j} \tag{74, 9}$$

zu untersuchen.

Die Brauchbarkeit dieser Näherung ist durch die Schwäche des Magnetfeldes gesichert. Da die Matrixelemente $W_{m_j m'_j}$ die Größenordnung von $\frac{e\hbar}{2\mu c}|\mathfrak{H}|$ besitzen, läßt sich die Bedingung (74, 7) auf folgende Form bringen:

$$\left|\frac{W_{nljm_j, nlj'm'_j}}{E_{nlj} - E_{nlj'}}\right| \ll 1, \tag{74, 10}$$

was ja gerade die Bedingung für die Anwendbarkeit der Störungstheorie ist. Dabei nahmen wir die Energiedifferenz innerhalb eines Multipletts (verschiedene j und j', aber gleiche n und l). Es ist klar, daß (74, 10) für verschiedene n und l erfüllt ist, wenn es für gleiche n und l gilt.

Nach dem Gesagten handelt es sich hier darum, die Matrix $W_{m_j m'_j}$ auf Diagonalform zu bringen. Dazu drücken wir die Störungsenergie W durch die z-Komponente j_z des Gesamtdrehimpulses $\mathfrak{j}$ aus. Wir haben

$$W = \frac{e|\mathfrak{H}|}{2\mu c}(m_z + 2s_z) = O_L(j_z + s_z) \tag{74, 11}$$

wo O_L die LARMORfrequenz ist. Wir untersuchen jetzt das Produkt $s_z j^2$. Diese Größe läßt sich wie folgt darstellen:

$$s_z j^2 = s_z(j_x^2 + j_y^2 + j_z^2) = j_z(s_x j_x + s_y j_y + s_z j_z) + (s_z j_x - j_z s_x) j_x + (s_z j_y - j_z s_y) j_y$$

oder

$$s_z j^2 = j_z(\mathfrak{s}\,\mathfrak{j}) + q, \tag{74, 12}$$

$$q = (s_z j_x - j_z s_x) j_x + (s_z j_y - j_z s_y) j_y. \tag{74, 13}$$

Unter Benutzung der Regel für die Addition von Drehimpulsen können wir (74, 12) nach (64, 9) folgendermaßen schreiben:

$$s_z j^2 = j_z \frac{1}{2}(j^2 - m^2 + s^2) + q. \tag{74, 12'}$$

Wählen wir jetzt die Darstellung, in der j^2 eine Diagonalmatrix ist, dann läßt sich (74, 12') durch j^2 dividieren (denn eine Diagonalmatrix verhält sich wie eine gewöhnliche Zahl). In dieser Darstellung erhalten wir daher aus (74, 12')

$$s_z = \frac{j_z}{2j^2}\{j^2 - m^2 + s^2\} + \frac{q}{j^2} \tag{74, 13'}$$

und können folglich die Störungsenergie W in folgender Form schreiben:

$$W = O_L j_z \left\{1 + \frac{j^2 - m^2 + s^2}{2j^2}\right\} + O_L \frac{q}{j^2}. \qquad (74, 14)$$

Die Matrixelemente des Operators q sind nur im Fall $j \neq j'$ von Null verschieden.

Der Operator q kann nämlich in folgender Form dargestellt werden:

$$q = \gamma_z j_y - \gamma_y j_x, \qquad (74, 15)$$

wo

$$\gamma_x = s_z j_y - j_z s_y, \quad \gamma_y = s_x j_z - j_x s_z, \quad \gamma_z = s_y j_x - j_y s_x \qquad (74, 16)$$

(die Indizes erhält man durch zyklische Vertauschung). Unter Benutzung der Regeln für die Vertauschungen der Drehimpulskomponenten (§ 64) ist leicht zu beweisen, daß

$$j_x \gamma_x + j_y \gamma_y + j_z \gamma_z = 0 \qquad (74, 17)$$

$$j_z \gamma_x - \gamma_x j_z = i h \gamma_y, \quad j_z \gamma_y - \gamma_y j_z = -i h \gamma_x, \quad j_z \gamma_z - \gamma_z j_z = 0 \qquad (74, 18)$$

(aus den letzten Gleichungen ergeben sich noch weitere durch zyklische Vertauschung von x, y, z). Nimmt man jetzt die drei Komponenten m_x, m_y, m_z des Bahndrehimpulses und die drei Koordinaten x, y, z, so ist leicht zu erkennen, daß für sie analoge algebraische Gleichungen gelten, und zwar

$$m_x x + m_y y + m_z z = 0 \qquad (74, 17')$$

$$m_z x - x m_z = i h y, \quad m_z y - y m_z = -i h x, \quad m_z z - z m_z = 0. \qquad (74, 18')$$

Ein Vergleich von (74, 17') und (74, 18') mit (74, 17) und (74, 18) zeigt, daß die Struktur der Matrizen j_x, j_y, j_z in bezug auf m_x, m_y, m_z die gleiche ist wie die Struktur der Matrizen $\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$ in bezug auf die Matrizen x, y, z.

Im § 90 B ist gezeigt, daß die einzigen von Null verschiedenen Matrixelemente x, y, z die Form $x_{l, l\pm 1}, y_{l, l\pm 1}, z_{l, l\pm 1}$ besitzen (wo l die Bahnquantenzahl ist). Die Diagonalelemente x_{ll}, y_{ll}, z_{ll} sind Null. Aber l ist gerade die Nummer des Eigenwerts von $m^2{}_l$. Somit sind die Diagonalelemente von x, y, z in der Darstellung, in der m^2 diagonal ist, gleich Null. Daher müssen in der Darstellung, in der j^2 diagonal ist, auch die Diagonalelemente $\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$ Null werden:

$$(\gamma_x)_{jm_j, jm'_j} = 0; \quad (\gamma_y)_{jm_j, jm'_j} = 0; \quad (\gamma_z)_{jm_j, jm'_j} = 0. \qquad (74, 19)$$

Da außerdem j_x, j_y, j_z mit j^2 vertauschbar sind, so haben ihre Matrixelemente, die nicht gleich Null sind, die Form

$$(j_x)_{jm_j, jm'_j}, \quad (j_y)_{jm_j, jm'_j}, \quad (j_z)_{jm_j, jm'_j}. \qquad (74, 20)$$

Aus (74, 19) und (74, 20) folgt, daß die Matrixelemente von q der Form q_{jm_j, jm'_j} gleich Null sind (wovon wir uns leicht überzeugen, wenn wir q aus γ und j nach der Regel für die Multiplikation von Matrizen bilden).

Somit liefert der Operator q für die uns interessierende Störungsmatrix, deren Elemente sich auf den gleichen Wert des Gesamtmoments j beziehen, keinen Zusatz. Mit anderen Worten, alle Elemente der Matrix $W_{m_j m'_j}$ bilden sich aus jenem Teil von W, der kein q enthält, d. h. aus dem Operator

$$W' = O_L j_z \left\{1 + \frac{j^2 - m^2 + s^2}{2j^2}\right\}. \qquad (74, 21)$$

Da j_z, m^2, s^2 und j^2 miteinander vertauschbar sind, können ihre Matrizen gleichzeitig auf Diagonalform gebracht werden. Damit wird auch die Matrix des Operators W' (mit den Elementen $W'_{m_j m'_j}$) auf Diagonalform gebracht. Um ihre Diagonalelemente zu erhalten, genügt es, an Stelle von j_z, m^2, s^2 und j^2 die Eigenwerte dieser Operatoren zu setzen. Wenn wir berücksichtigen, daß

$$j_z = hm_j, \quad j^2 = h^2 j(j+1), \quad m^2 = h^2 l(l+1), \quad s^2 = h^2 l_s(l_s+1) \qquad (74, 22)$$

ist, erhalten wir

$$W' = hO_L m_j \left\{1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + l_s(l_s+1)}{2j(j+1)}\right\}. \qquad (74, 23)$$

Diese Formel gibt uns *die Aufspaltung des durch die Zahlen j, l charakterisierten Energieniveaus im schwachen Magnetfeld*, soweit von einem Elektron,

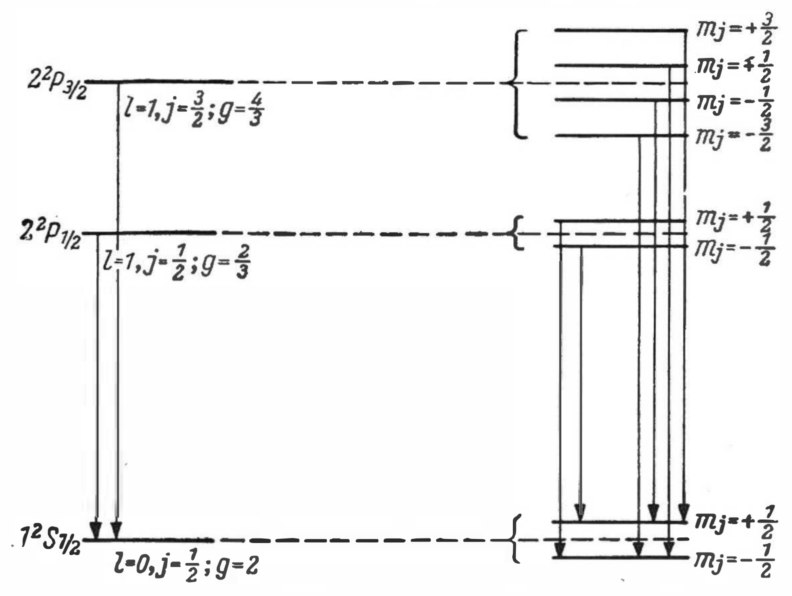


Abb. 51. Die Aufspaltung der Niveaus $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ im schwachen Magnetfeld

d.h. $l_s = \frac{1}{2}$, die Rede ist.[1]) Bezeichnen wir die Korrektur W' für die Energie des Niveaus E_{nlj} mit ΔE_{jlm_j}, können wir (74, 23) in folgende Form bringen:

$$\Delta E_{jlm_j} = hO_L m_j g, \qquad (74, 24)$$

wo g, der „LANDÉsche g-Faktor", gleich

$$g = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + l_s(l_s+1)}{2j(j+1)} \qquad (74, 25)$$

[1]) Vgl. § 105, wo W' für ein System von Elektronen gegeben ist.

ist. Da m_j alle Werte von $-j$ bis $+j$ durchläuft, so spaltet, wie aus (74, 24) hervorgeht, jedes Niveau E_{njl} im schwachen Magnetfeld in $2j+1$ Niveaus auf.

Abb. 51 bringt das Schema der Niveauaufspaltungen:

$$^2S_{\frac{1}{2}}\left(j=\frac{1}{2},\, l=0\right), \quad {}^2P_{\frac{1}{2}}\left(j=\frac{1}{2},\, l=1\right) \quad \text{und} \quad {}^2P_{\frac{3}{2}}\left(j=\frac{3}{2},\, l=1\right).$$

Bei starkem Feld $\mathfrak{H}$ vereinfacht sich die komplizierte Aufspaltung; es entsteht die früher untersuchte (Abb. 43). Diese Vereinfachung der Aufspaltung der Spektrallinien im Magnetfeld beim Übergang von schwachen zu starken Feldern wird tatsächlich experimentell beobachtet.[1]

§ 75. Die anschauliche Deutung der Niveauaufspaltung im schwachen Magnetfeld (das Vektorgerüst)

Unsere Formel (74, 23) für die Aufspaltung der Energieniveaus in schwachen Magnetfeldern kann durch ein Vektormodell veranschaulicht werden. In einem Magnetfeld sind das Quadrat $\mathfrak{j}^2$ des Gesamtmoments und seine Komponente j_z in Richtung des Magnetfeldes Konstanten der Bewegung. Der Vektor des Gesamtdrehimpulses $\mathfrak{j}$ dagegen ist keine Konstante der Bewegung. Und zwar präzediert der Vektor $\mathfrak{j}$ um die Richtung des Magnetfeldes, wie in Abb. 52 angedeutet ist.

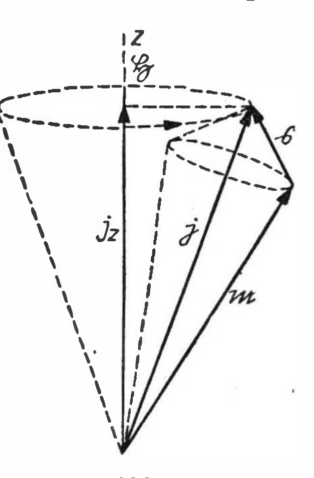


Abb. 52
Die Präzession des Gesamtmoments $\mathfrak{j}$ um die Richtung des Magnetfeldes

Bei starker Kopplung zwischen Bahnbewegung und Spin bleibt die relative Orientierung des Spinvektors $\mathfrak{s}$ und des Vektors $\mathfrak{m}_l$ des Bahnmoments erhalten, aber beide zusammen präzedieren um den Gesamtdrehimpuls $\mathfrak{j}$. Die Zusatzenergie W im Magnetfeld ist gleich der Energie der magnetischen Dipole mit den Momenten $-\left(\frac{e}{2\mu c}\right)\mathfrak{m}_l$ und $-\left(\frac{e}{\mu c}\right)\mathfrak{s}$ im Feld $\mathfrak{H}$:

$$W = +\frac{e}{2\mu c}\mathfrak{m}_l\mathfrak{H} + \frac{e}{\mu c}\mathfrak{s}\mathfrak{H} = +O_L(j_z + s_z). \tag{75, 1}$$

Wir müssen den Mittelwert der Größe W finden. j_z besitzt einen konstanten Wert. s_z dagegen ist eine variable Größe, daher muß zur Bestimmung des Mittelwerts $\overline{W}$ der Mittelwert $\bar{s}_z$ berechnet werden, wobei zu berücksichtigen ist, daß der Vektor $\mathfrak{s}$ an zwei Präzessionsbewegungen teilnimmt: um den Vektor $\mathfrak{j}$ und mit $\mathfrak{j}$ um die Richtung des Magnetfeldes.

Da

$$s_z = s\cos(\mathfrak{H}, \mathfrak{s}), \tag{75, 2}$$

[1]) Siehe [59].

so müssen wir den Mittelwert von $\cos(\mathfrak{H}, \mathfrak{s})$ berechnen. Aus Abb. 52 ersieht man, daß

$$\overline{\cos(\mathfrak{H}, \mathfrak{s})} = \cos(\mathfrak{s}, \mathfrak{j}) \cos(\mathfrak{j}, \mathfrak{H}), \tag{75, 3}$$

das heißt

$$\bar{s}_z = s \cos(\mathfrak{s}, \mathfrak{j}) \cdot \cos(\mathfrak{j}, \mathfrak{H}). \tag{75, 4}$$

Aber es ist

$$\cos(\mathfrak{j}, \mathfrak{H}) = \frac{j_z}{j}, \tag{75, 5}$$

und wir erhalten aus dem Dreieck mit den Seiten j, m, s

$$sj \cdot \cos(\mathfrak{s}, \mathfrak{j}) = (\mathfrak{s}, \mathfrak{j}) = \frac{1}{2}(j^2 - m^2 + s^2) \tag{75, 6}$$

Aus diesen Formeln ergibt sich

$$\bar{s}_z = \frac{j_z}{2j^2}(j^2 - m^2 + s^2). \tag{75, 7}$$

Setzen wir $\bar{s}_z$ in den Ausdruck (75, 1) für die Energie ein, so finden wir

$$\overline{W} = +O_L(j_z + \bar{s}_z) = +O_L j_z\left(1 + \frac{j^2 - m^2 + s^2}{2j^2}\right). \tag{75, 8}$$

Verstehen wir in dieser Formel unter j_z, j^2, m^2, s^2 ihre quantenmechanischen Werte (74, 22), dann erhalten wir aus (75, 8) die quantenmechanische Formel (74, 23).

§ 76. Die Störungstheorie für das kontinuierliche Spektrum

Wir behandeln nun den Fall, in dem das nichtgestörte System ein kontinuierliches Energiespektrum besitzt. Wir bezeichnen den HAMILTONoperator dieses Systems mit H^0 und die zum Energieniveau E gehörigen Eigenfunktionen mit ψ_E^0. Die SCHRÖDINGERgleichung wird mit diesen Bezeichnungen

$$H^0 \psi_E^0 = E \psi_E^0. \tag{76, 1}$$

Wir nehmen an, daß auf dieses System eine Störung W einwirkt. Die SCHRÖDINGERgleichung für das gestörte System wird dann

$$(H^0 + W)\psi = E\psi. \tag{76, 2}$$

Ist die Störung so, daß das Spektrum des Operators H^0 nach Hinzufügen der Störung kontinuierlich bleibt, so bewirkt die Störung eine Änderung der Eigenfunktionen, die zum Niveau E gehören. Die Aufgabe der Störungstheorie besteht in diesem Fall darin, die Funktionen ψ_E zu finden, die sich bei einer kleinen Störung W nur wenig von den Funktionen ψ_E^0 unterscheiden.

Möglich ist aber auch der andere Fall, wo die Störung W zu Rißbildungen im kontinuierlichen Spektrum führt. Dann besteht die Aufgabe der Störungstheorie nicht nur darin, die veränderten Wellenfunktionen, sondern außerdem auch noch die Lagen und Größen der im ursprünglich kontinuierlichen Energiespektrum entstandenen Risse zu bestimmen

Wir werden diese beiden Fälle am einfachen Beispiel eines Teilchens untersuchen, das sich in Richtung der x-Achse bewegt. Die SCHRÖDINGERgleichung lautet in diesem Fall

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{d^2\psi^0}{dx^2} E = \psi^0 \tag{76, 3}$$

und besitzt die Eigenfunktionen und Eigenwerte

$$\psi_E^0 = \frac{e^{i\frac{px}{h}}}{\sqrt{2\pi h}}, \quad E(p) = \frac{p^2}{2\mu}. \tag{76, 4}$$

Die gestörte Gleichung erhält die Form

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2} + W(x)\,\psi = E'\psi, \tag{76, 5}$$

wo $W(x)$ die zusätzliche potentielle Energie ist. Der Strich ist am E für den Fall angebracht, daß sich das Spektrum des gestörten Systems ändern sollte. Wir können ohne jede Einschränkung setzen:

$$E' = E + \varepsilon, \tag{76, 6}$$

$$\psi = \psi_p^0(x) + u(x). \tag{76, 7}$$

Um die Störungstheorie zur Lösung von (76, 5) anwenden zu können, müssen wir annehmen, daß $|\varepsilon| \ll E$, $|u(x)| \ll |\psi_p^0(x)|$. Damit können wir die Produkte εW, εu, $u W$ vernachlässigen als Größen zweiter Ordnung. Dann ergibt sich nach Einsetzen von (76, 6) und (76, 5) unter Berücksichtigung von (76, 3)

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dx^2} - Eu = [\varepsilon - W(x)]\,\psi_p^0(x). \tag{76, 8}$$

Wir stellen nun $u(x)$ als eine Überlagerung nichtgestörter Zustände dar:

$$u(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} u(p')\,\psi_{p'}^0(x)\,dp'. \tag{76, 9}$$

Jetzt setzen wir (76, 9) in (76, 8) ein, multiplizieren (76, 8) mit $\psi_p^{0*}(x)$ und integrieren über x. Unter Berücksichtigung von

$$\int \psi_p^{0*}\psi_{p'}^0\,dx = \delta(p' - p)$$

erhalten wir

$$\frac{p'^2}{2\mu}u(p') - Eu(p') = \varepsilon\delta(p' - p) - W_{p'p} \tag{76, 10}$$

(Gleichung (76, 8) in „p“-Darstellung). Hier ist

$$W_{p'p} = \int \psi_{p'}^{0*}(x) \cdot W(x)\, \psi_p^0(x) \cdot dx = \frac{1}{2\pi h}\int W(x)\, e^{\frac{i(p-p')x}{h}}\, dx \qquad (76, 11)$$

das Matrixelement in der „p“-Darstellung. Aus (76, 10) finden wir

$$u(p') = \frac{\varepsilon\delta(p-p') - W_{p'p}}{E(p') - E(p)}. \qquad (76, 12)$$

Für $p' = p$ wird der Nenner von (76, 12) Null. Wählen wir $\varepsilon \neq 0$, so erhalten wir $u(p') \approx \infty \cdot \delta(p' - p)$, und unsere Lösung wird sich auf keinen Fall der Funktion ψ_p^0 annähern. Wir müssen daher $\varepsilon = 0$ setzen, d.h.

$$u(p') = -\frac{W_{p'p}}{E(p') - E(p)} = -\frac{2\mu W_{p'p}}{(p'+p)(p'-p)}. \qquad (76, 13)$$

Setzen wir diesen Wert für $u(p')$ in (76, 9) und (76, 7) ein, so finden wir

$$\psi_p(x) = \psi_p^0(x) - \int' \frac{W_{p'p}\psi_{p'}^0(x)\, dp'}{E(p') - E(p)}. \qquad (76, 14)$$

Das Integralzeichen ist hier mit einem Strich versehen, um deutlich zu machen, daß wir beim Integrieren den Punkt $p' = p$ ausschließen müssen, da die Formel (76, 13) in diesem Punkt ihren Sinn verliert. Außerdem ist die Funktion $\psi_p^0(x)$ $(p' = p)$ bereits für sich vor das Integral gesetzt.[1])

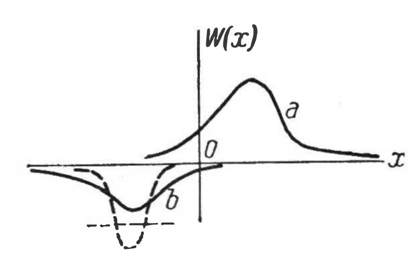


Abb. 53. Darstellung des Verlaufs der Störungsenergie $W(x)$

Eine notwendige Bedingung für die Anwendbarkeit unserer Lösungsmethode ist die Kleinheit des Zusatzgliedes in (76, 14), d.h.

$$|\psi_p(x) - \psi_p^0(x)| \ll |\psi_p^0(x)|. \qquad (76, 15)$$

Aus (76, 13) ist zu ersehen, daß $u(p')$ in der Nähe der Resonanzstelle $p = p'$ um so kleiner sein wird, je größer p, d.h. die Teilchenenergie E ist. Folglich eignet sich unsere Näherung für große Teilchenenergien.

Wir nahmen bei der Berechnung an, daß das Matrixelement $W_{p'p}$ eine endliche Größe ist. Das ist dann der Fall, wenn $W(x)$ bei $|x| \to \infty$ hinreichend stark verschwindet, d.h., die Störung muß zu diesem Zweck auf einen endlichen Raumbereich beschränkt sein (Abb. 53). In diesem Falle bleibt, wie aus

[1]) Der genaue Sinn des Zeichens $\int'$ folgt aus

$$\int' F(p,p')\, dp' = \lim_{\Delta\to 0}\left\{\int_{-\infty}^{p-\Delta} F(p,p')\, dp' + \int_{p+\Delta}^{\infty} F(p,p')\, dp'\right\}.$$

Der auf diese Weise definierte Grenzübergang heißt *Hauptwert des Integrals.*

unseren Berechnungen hervorgeht, das Energiespektrum kontinuierlich[1]), wenn der Zusatz u klein ist. Breitet sich die Störung über den ganzen Raum aus, ist also $W_{p',p}$ unendlich, so können im ursprünglich kontinuierlichen Spektrum *Risse* auftreten.

Als Beispiel nehmen wir eine Störung der Form

$$W(x) = \lambda \cos\left(\frac{2qx}{h}\right) = \frac{\lambda}{2}\left\{e^{i\frac{2qx}{h}} + e^{-i\frac{2qx}{h}}\right\}, \tag{76, 16}$$

wo λ und q willkürliche Parameter sind. Berechnen wir jetzt die Matrixelemente nach der Formel (76, 11), so erhalten wir

$$W_{pp'} = \frac{\lambda}{2}\{\delta(2q + p - p') + \delta(-2q + p - p')\}. \tag{76, 17}$$

Wir setzen diesen Wert $W_{p',p}$ in (76, 14) ein und können, wegen des Auftretens von δ-Funktionen, die Integration sofort ausführen. Wir finden

$$\psi_p(x) = \psi_p^0(x) - \frac{\lambda}{2}\left\{\frac{\psi^0_{p+2q}(x)}{E(p+2q) - E(p)} + \frac{\psi^0_{p-2q}(x)}{E(p-2q) - E(p)}\right\}. \tag{76, 18}$$

Das ist eine brauchbare Näherung für kleine λ, aber sie versagt in den Punkten

$$E(p \pm 2q) = E(p), \quad p = \mp q, \tag{76, 19}$$

da in diesen Punkten der Zusatz zu ψ_p^0 bei beliebigem λ unendlich wird.

Um eine angenäherte Lösung für $p = \pm q$ zu erhalten, benutzen wir den Umstand, daß zum Niveau $E(p)$ stets zwei Funktionen ψ_p^0 und ψ_{-p}^0 gehören. Die allgemeinste zum Niveau $E(p)$ gehörige Lösung ist

$$\varphi^0 = \alpha\psi_p^0 + \beta\psi_{-p}^0, \tag{76, 19'}$$

wo α und β unbestimmte Koeffizienten sind. Setzen wir jetzt in (76, 7) φ^0 an Stelle von ψ_p^0, so erhalten wir, wenn wir alle Rechenoperationen wiederholen, statt (76, 8)

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dx^2} - Eu = (\varepsilon - W)\varphi^0. \tag{76, 8'}$$

Setzen wir hier u aus (76, 9) ein, multiplizieren mit ψ_p^{0*} und integrieren über x, so finden wir statt (76, 10)

$$u(p')[E(p') - E(p)] = \varepsilon[\alpha\delta(p - p') + \beta\delta(p + p')] - (\alpha W_{p',p} + \beta W_{p',-p}) \tag{76, 10'}$$

[1]) Wird die Störung durch die Kurve b dargestellt (Abb. 53), so können sich bei hinreichend tiefem Minimum diskrete Niveaus bilden (in der Abbildung gestrichelt). Unsere Näherungsmethode gibt diese Niveaus nicht an, da sie nur für große Energiewerte E anwendbar ist.

und erhalten schließlich, indem wir die Werte für $W_{p'p}$ und $W_{p',-p}$ aus (76, 17) einsetzen,

$$\left.\begin{aligned} &u(p')\,[E(p') - E(p)] = \varepsilon[\alpha\delta(p-p') \\ &\quad + \beta\delta(p+p')] - \frac{\lambda}{2}[\alpha\,\{\delta(2q+p-p') + \delta(-2q+p-p')\} \\ &\quad + \beta\,\{\delta(2q-p-p') + \delta(-2q-p-p')\}]\,. \end{aligned}\right\} \quad (76,\ 10'')$$

Ist $p \neq \pm q$, so können wir $\varepsilon = 0$ setzen und entweder $\alpha = 1$, $\beta = 0$, oder $\alpha = 0$, $\beta = 1$ wählen. Im ersten Fall erhalten wir die frühere Lösung (76, 18), im zweiten die Lösung für ψ_{-p}, die sich der Funktion ψ^0_{-p} annähert.

Für $p = +q$ haben wir aus (76, 10″)

$$\begin{aligned} u(p')\,[E(p') - E(q)] &= \varepsilon\,[\alpha\delta(q-p') + \beta\,\delta(q+p')] \\ &- \frac{\lambda}{2}\,\{\alpha[\delta(3q-p') + \delta(-q-p')] + \beta[\delta(q-p') + \delta(-3q-p')]\}\,. \end{aligned} \quad (76,\ 10''')$$

Für $p' = q$ ist die linke Seite Null, und folglich muß auch die rechte Null sein. Berücksichtigen wir, daß $\delta(\xi) = 0$ ist für $\xi \neq 0$, erhalten wir

$$\delta(0)\left[\varepsilon\alpha - \frac{\lambda}{2}\beta\right] = 0, \quad (76,\ 20)$$

und für $p' = -q$

$$\delta(0)\left[\varepsilon\beta - \frac{\lambda}{2}\alpha\right] = 0. \quad (76,\ 20')$$

Kürzen wir $\delta(0)$, so erhalten wir das Gleichungssystem

$$\varepsilon\alpha - \frac{\lambda}{2}\beta = 0, \quad \varepsilon\beta - \frac{\lambda}{2}\alpha = 0 \quad (76,\ 21)$$

für die Bestimmung von α und β. Es ist leicht zu ersehen, daß man bei $p = -q$ aus (76, 10″) wieder das gleiche System (76, 21) erhält. Das System (76, 21) ist homogen. Setzen wir seine Determinante gleich Null, so ergibt sich

$$\varepsilon = \pm\frac{\lambda}{2}, \quad (76,\ 22)$$

und die entsprechenden Lösungen für α und β lauten

$$\alpha = \beta \quad \text{für} \quad \varepsilon = +\frac{\lambda}{2} \quad (76,\ 23)$$

und

$$\alpha = -\beta \quad \text{für} \quad \varepsilon = -\frac{\lambda}{2}. \quad (76,\ 23')$$

Als Ergebnis haben wir für den Impuls $p = \pm q$ die Lösungen

$$E = E(\pm q) + \frac{\lambda}{2}, \quad \psi_{\pm q}(x) = \alpha(\psi^0_{\pm q} + \psi^0_{\mp q}), \tag{76, 24}$$

$$E = E(\pm q) - \frac{\lambda}{2}, \quad \psi_{\pm q}(x) = \alpha(\psi^0_{\pm q} - \psi^0_{\mp q}). \tag{76, 24'}$$

Mit anderen Worten, im Punkt $p = \pm q$ *erhält das Energiespektrum einen Riß*. Für Impulse, die von $p = \pm q$ entfernt liegen, ist, wie gezeigt wurde, $\varepsilon = 0$ und folglich $E = E(p)$. Abb. 54 stellt die Energiekurve E als Funktion von p dar: gestrichelt für die ungestörte Bewegung, voll ausgezogen für die gestörte. In den Punkten $p = \pm q$ tritt ein Riß von der Größe λ auf. Die anderen in der Zeichnung dargestellten Risse für $p = \pm 2q$ erhält man bei Berechnung der zweiten Näherung. (Ganz allgemein treten Risse in den Punkten $p = \pm nq$, $n = 1, 2, 3, \ldots$ auf.) Wir erhalten also ein Spektrum der Art, wie wir es im § 55 untersucht hatten, und zwar ein Spektrum mit *Bändern erlaubter Energiewerte* von $E = 0$ bis $E = E(q) - \frac{\lambda}{2}$ und von $E = E(q) + \frac{\lambda}{2}$ bis zum nächsten Riß usw., und aus *Bändern verbotener Energie* von $E = E(q) - \frac{\lambda}{2}$ bis $E = E(q) + \frac{\lambda}{2}$ usw. Diese verbotenen Bereiche sind auf der Ordinatenachse durch Schraffierung angedeutet. Ist das Störfeld klein ($\lambda \to 0$), so werden die Risse sehr schmal. Das Spektrum eines sich in einem periodischen Feld mit kleiner Amplitude bewegenden Teilchens stellt also gewissermaßen eine Umkehrung des z. B. für Atome charakteristischen diskreten Spektrums dar. Im diskreten Spektrum sind nur einzelne Energiewerte $E_1, E_2, \ldots$, „erlaubt" und die übrigen Werte „verboten". Im vorliegenden Fall sind breite Energieabschnitte „erlaubt" und nur einige schmale Streifen ausgeschlossen.

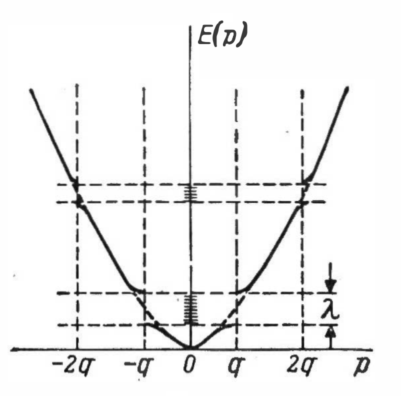


Abb. 54
Die Bildung von Rissen (verbotene Bänder) in einem kontinuierlichen Spektrum bei einer periodischen Störung

Neben dem von uns berechneten Riß im kontinuierlichen Spektrum von E ist in Abb. 54 noch eine stetige Änderung von E als Funktion von p in der Nähe dieser Rißstellen gezeigt. Wir hätten diese Änderung auch aus unserer Berechnung erhalten können, wenn wir berücksichtigt hätten, daß die Lösung (76, 18) nicht nur in den Punkten $p = \pm q$, wo sie einfach unendlich wird, sondern auch in allen Punkten unbrauchbar wird, für die

$$|E(p \pm 2q) - E(p)| \approx \lambda \tag{76, 25}$$

gilt, da in diesem Impulsbereich der Zusatz zu E zwar nicht unendlich, aber

sehr groß ist. Wir hätten somit das Verhalten der Lösungen in der Nähe der Punkte $p = \pm q$ untersuchen müssen. Diese Berechnung lassen wir fort.[1])

Wesentlich ist, daß sich das Bestehen dieser Risse auf die Form der Funktion $E(p)$ in der Nähe des Risses auswirkt. Dadurch wird die Zahl der Zustände ψ_p verändert (die wir zu dp proportional betrachten können), die auf das Energieintervall dE entfallen. Für den nichtgestörten Fall ist $\frac{dp}{dE} = \frac{\mu}{p}$, für den gestörten aber $\frac{dp}{dE} = \infty$ an den Stellen im Energiespektrum, wo die Risse auftreten. Dieses Ergebnis kann man auch ohne spezielle Berechnung erhalten. Wir zeigten im § 55 in allgemeiner Form, daß für ein Teilchen, das sich in einem periodischen Feld bewegt, die Gruppengeschwindigkeit

$$v = \frac{1}{h}\frac{dE}{dk} = \frac{dE}{dp}$$

an den Bandrändern gleich Null ist. Daß in unserem Beispiel die Gruppengeschwindigkeit am Bandrand gleich Null ist, folgt schon daraus, daß wir an den Bandrändern nicht laufende Wellen $\left(e^{\frac{ipx}{h}}\right)$, sondern stehende Wellen (76, 24) und (76, 24′) haben.

---

[1]) Diese Berechnung ist z. B. enthalten in [12], §§ 95–97.

XIII. Die Theorie der Stöße

§ 77. Die Problemstellung in der Theorie der Stöße von Partikeln

Die Theorie der Stöße von Partikeln stellt gegenwärtig eines der umfangreichsten Kapitel der Atommechanik dar.[1]) Wir beschränken uns hier auf die Beschreibung der Problemstellung an sich und die Besprechung der einfachsten Methoden.

Wir stellen uns ein Teilchen vor, das wir, um ein bestimmtes Beispiel vor Augen zu haben, uns als Atom A denken, auf das ein Teilchenstrom B ein-

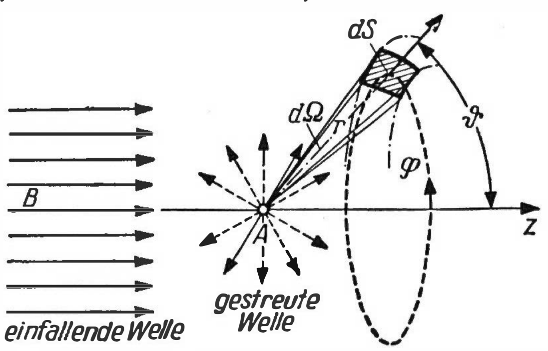


Abb. 55. Der Zusammenstoß von Teilchen nach der Quantenmechanik. *A* das streuende Atom, *B* der einfallende Teilchenstrahl

fällt, den wir uns wiederum aus Elektronen bestehend vorstellen wollen. Der Teilchenstrom B möge in Richtung der z-Achse verlaufen (Abb. 55).

Die mit dem Atom zusammenstoßenden Elektronen B können eine Änderung im Bewegungszustand in zweifacher Hinsicht erleiden. Erstens können sie ihre Bewegungsrichtung ändern, zweitens können sie einen gewissen Teil ε ihrer Energie E an das Atom abgeben.[2]) In diesem Falle sprechen wir von einem unelastischen Stoß oder einer unelastischen Streuung. Ist $\varepsilon = 0$, dann wird der Stoß elastisch (elastische Streuung) genannt.

---

[1]) Siehe z. B. [41].

[2]) Befand sich das Atom A ursprünglich im angeregten Zustand, so kann auch der Fall eintreten, daß es seine Energie an das Elektron B abgibt. In diesem Fall kann die ursprüngliche Energie des Elektrons um eine bestimmte Größe ε zunehmen. Solche Stöße werden „Stöße zweiter Art" genannt.

Im Versuch interessiert die Zahl der Elektronen (Teilchen B), die in 1 s durch die Fläche dS (Abb. 55) hindurchgehen. Diese Fläche steht senkrecht zu dem vom Streuzentrum A aus gezogenen Radiusvektor. Wir bezeichnen den Teilchenstrom, der durch diese Fläche mit der Energie $E - \varepsilon$ hindurchgeht, mit dN_ε. Diese Zahl dN_ε ist proportional der Fläche dS (sofern sie klein ist) und umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung r vom Streuer. Außerdem ist dN_ε offenbar proportional dem Teilchenstrom im Primärstrahl N. Somit ist

$$dN_\varepsilon = N q(\varepsilon, \vartheta, \varphi) \frac{dS}{r^2}, \tag{77, 1}$$

wo N die in 1 s durch die Fläche von 1 cm² hindurchgehende Teilchenzahl im Primärstrom ist und $q(\varepsilon, \vartheta, \varphi)$ ein gewisser Proportionalitätsfaktor zwischen dN_ε und N. Die Größe $\frac{dS}{r^2}$ ist der Raumwinkel $d\Omega$, unter welchem die Fläche dS vom Streuzentrum aus erscheint. Das Verhältnis $\frac{dN_\varepsilon}{N}$ bestimmt die Wahrscheinlichkeit für die Streuung in den Raumwinkel $d\Omega$ mit dem Energieverlust ε. Dieses Verhältnis ist gleich

$$\frac{dN_\varepsilon}{N} = q(\varepsilon, \vartheta, \varphi)\, d\Omega. \tag{77, 2}$$

q hat die Dimension einer Fläche (da $[dN_\varepsilon] = \frac{1}{T}$, $[N] = \frac{1}{TL^2}$, so ist $[q] = L^2$) und heißt der *differentielle Wirkungsquerschnitt* (des Atoms A) für unelastische Streuung in den Raumwinkel $d\Omega$ mit dem Energieverlust ε. Die Größe

$$Q_\varepsilon = \frac{N_\varepsilon}{N} = \int q(\varepsilon, \vartheta, \varphi)\, d\Omega, \tag{77, 3}$$

worin das Integral über den ganzen Raumwinkel 4π genommen ist, gibt den sogenannten *totalen Wirkungsquerschnitt* für den unelastischen Stoß mit dem Energieverlust ε an. $N_\varepsilon = Q_\varepsilon N$ ist die Zahl der Teilchen pro s, die beim Stoß die Energie ε verloren haben, bei einem Primärstrahl von N Teilchen pro cm² und s.

Wenn sich der Energieverlust ε kontinuierlich ändert, so muß man an Stelle von (77, 2) für einen Energieverlust von ε bis $\varepsilon + d\varepsilon$

$$\frac{dN_\varepsilon}{N} = q(\varepsilon, \vartheta, \varphi)\, d\varepsilon\, d\Omega \tag{77, 2'}$$

schreiben.

In diesem Falle ist $q(\varepsilon, \vartheta, \varphi)\, d\varepsilon$ der differentielle Wirkungsquerschnitt für unelastische Streuung in den Raumwinkel $d\Omega$ mit einem Energieverlust im Intervall $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$.

Man nennt die Größe $q(\varepsilon, \vartheta, \varphi)$ auch den differentiellen Wirkungsquerschnitt für unelastische Streuung pro Raumwinkel $d\Omega$ und Energieinter-

vall $d\varepsilon$. Die übliche Bezeichnung ist „Wirkungsquerschnitt pro steradian und Energieeinheit“.

Wir weisen darauf hin, daß der Wirkungsquerschnitt außer von ε, ϑ, φ von weiteren Parametern, die den Stoß charakterisieren, beispielsweise von den Spins der Teilchen, abhängen kann.

Mit Hilfe des differentiellen Wirkungsquerschnittes kann man den Stoßprozeß in allen Fällen vollständig statistisch charakterisieren.

In der Theorie der Stöße besteht das Problem also darin, den Wirkungsquerschnitt $q(\varepsilon, \vartheta, \varphi)$ zu berechnen.

Wie wir sehen werden, wird die genannte Größe ihrerseits vollständig durch die Amplitude der Streuwelle bestimmt.

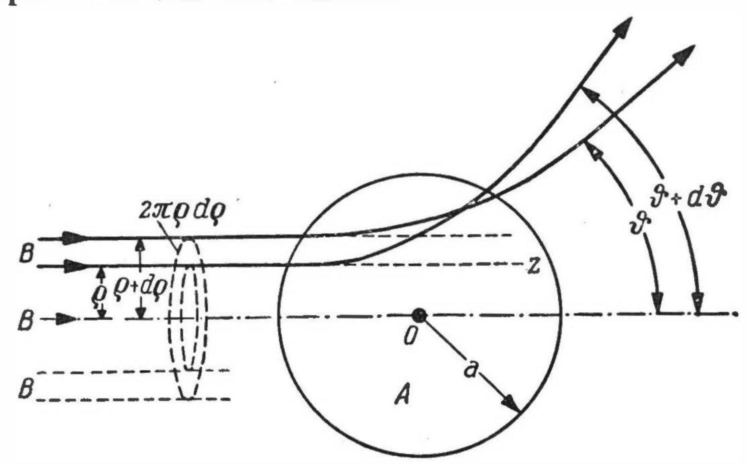


Abb. 56. Der Zusammenstoß der Teilchen B mit dem Atom A nach der klassischen Mechanik (Fall der Abstoßung)

Wir stellen zunächst die Frage nach den Methoden der Berechnung dieser Größe zurück und untersuchen, in welchen Fällen für die Berechnung der Stöße die Quantenmechanik und in welchen die klassische Mechanik anzuwenden ist.

Dazu betrachten wir bei Anwendung der Gesetze der klassischen Mechanik den Verlauf eines Zusammenstoßes. In Abb. 56 ist das Atom A mit dem Mittelpunkt O dargestellt. Um das Atom ist eine Kugel mit dem Halbmesser a gezogen, außerhalb derer die Kräfte zwischen dem Atom A und dem einfallenden Teilchen B genügend klein sind. Diese Kugelfläche werden wir als Wirkungssphäre bezeichnen.[1]) Das Teilchen B, das sich ursprünglich längs der z-Achse bewegte, wird, wenn es in diese Sphäre gelangt, eine in Abb. 56 gezeigte Ablenkung erfahren (hier der Fall der Abstoßung von A und B).

Wir ziehen von dem Zentrum des Atoms eine Senkrechte auf die ursprüngliche Richtung BZ der Teilchenbewegung. Die Länge dieser Senkrechten sei ϱ. Sie wird der *Stoß-*

[1]) Diese Kugelfläche läßt sich nicht immer angeben. Für das COULOMBsche Gesetz z. B. ist $U = \text{const}\, r^{-1}$, so daß von einer solchen Kugelfläche nicht gesprochen werden kann. Die Wirkungssphäre läßt sich nur in dem Fall bestimmen, in dem die Kräfte rasch genug abnehmen.

parameter (oder *Zielabstand*) genannt. Ein Teilchen, das einen bestimmten Stoßparameter besitzt, wird um einen eindeutig bestimmten Winkel ϑ so abgelenkt, daß $\varrho = \varrho(\vartheta)$ und $\vartheta = \vartheta(\varrho)$ ist. Teilchen, die Stoßparameter zwischen ϱ und $\varrho + d\varrho$ besitzen, werden um Winkel abgelenkt, die zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegen (den Winkel φ untersuchen wir jetzt nicht, da wir für das Feld des Atoms A Kugelsymmetrie voraussetzen).

Stellen wir uns einen Strom von Primärteilchen vor, die durch eine Fläche von 1 cm² hindurchgehen, so werden alle die Teilchen um die Winkel $\vartheta, \vartheta + d\vartheta$ abgelenkt, die durch einen von den Halbmessern ϱ und $\varrho + d\varrho$ gebildeten Ring hindurchgehen. Die Fläche dieses Ringes ist $2\pi\varrho d\varrho$ (Abb. 56).

Um Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ werden also alle Teilchen des Primärstrahls abgelenkt, die durch die Fläche $2\pi\varrho\, d\varrho$ (Abb. 56) hindurchgehen. Daher ist die Größe $2\pi\,\varrho\, d\varrho$ gerade der Wirkungsquerschnitt für die Ablenkung um Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$.

Drückt man $d\varrho$ durch $d\vartheta$ aus, so erhält man den differentiellen Wirkungsquerschnitt

$$q(\vartheta) = \varrho \frac{d\varrho}{d\vartheta}. \tag{77, 4}$$

Dieser klassische Ausdruck für $q(\vartheta)$ ist nicht immer auf Stöße von Mikroteilchen anwendbar. Der Fehler $\triangle\,\varrho$, der bei der Bestimmung des Stoßparameters begangen wird, muß ja immer kleiner als der Stoßparameter ϱ selbst sein. Andererseits bedeutet die Bestimmung von ϱ mit dem Fehler $d\,\varrho$ eine Unbestimmtheit des Impulses, der senkrecht auf der ursprünglichen Bewegungsrichtung steht, von $\triangle\, p_1 \approx h/\triangle\,\varrho$ und folglich eine Unbestimmtheit des Streuwinkels von $\triangle\tau = \triangle\, p_1/p = h/\triangle\varrho\; p$ (p ist der Impuls des Primärteilchens). Unter Beachtung von $\vartheta > \triangle\,\vartheta$, $\varrho > \triangle\, 6$ folgt

$$\vartheta > \frac{\lambda}{\varrho}. \tag{77, 5}$$

Wie man sieht, ist die Betrachtung kleiner Ablenkungen mit Hilfe klassischer Methoden sinnlos. Für die Betrachtung von Ablenkungen, die der Bedingung (77, 5) genügen, ist es erforderlich, daß die allgemeine Bedingung für die Anwendbarkeit der klassischen Mechanik, daß die Änderung des Potentials $U(r)$ für Längen von einer Wellenlänge λ klein sein muß:

$$\frac{1}{U(r)}\;\frac{dU(r)}{dr}\,\lambda \ll 1, \tag{77, 6}$$

erfüllt ist.

Das Potential möge sich im Intervall $(0, a)$ wesentlich ändern, d.h., a möge größenordnungsmäßig gleich der Abmessung des Gebietes, in dem das Potential wirksam ist, bzw. gleich dem Radius der Wirkungssphäre sein. Dann kann die Bedingung (77, 6) durch die schwächere

$$\lambda \ll a \tag{77, 7}$$

ersetzt werden (vgl. § 36). Die Wellenlänge λ von Elektronen mit Energien von mehreren eV ist größenordnungsmäßig gleich 10^{-8} cm. Von dieser Größenordnung ist auch die Abmessung a des Gebietes, in dem sich das Potential im Atom wesentlich ändert. Bei Zusammenstößen von Elektronen mit Atomen ist (77, 7) also nicht erfüllt. Man muß die Quantenmechanik anwenden. Bei Zusammenstößen von α-Teilchen ($\lambda \approx 10^{-13}$ cm) mit Atomen ist die Bedingung (77, 7) erfüllt, so daß man sich auf die klassische Betrachtung des Problems beschränken darf. Bei Zusammenstößen von α-Teilchen (und Nukleonen

sowie allgemein schweren Teilchen) mit einem Kern, dessen Wirkungssphäre den Radius $a \approx 10^{-13}$ cm besitzt, haben wir wieder $\lambda \approx a$, so daß das Problem quantenmechanisch betrachtet werden muß.

Die Untersuchung des Stoßes mit nur einem einzelnen Atom statt der Untersuchung von Stößen mit einer Atomgesamtheit, die von einem Gas, einer Flüssigkeit oder schließlich einem festen Körper gebildet wird, ist eine bei weitem nicht immer anwendbare Abstraktion. Betrachten wir ein einziges Atom, so setzen wir voraus, daß das Teilchen sich vor dem Stoß frei bewegt. Darin liegt das eigentliche Wesen der Problemstellung des Zweikörperstoßes.

Um beurteilen zu können, wann eine solche Fragestellung möglich ist, untersuchen wir den mittleren Weg (die freie Weglänge), den das Teilchen B ohne Stoß innerhalb einer den Körper bildenden Atomgesamtheit durchläuft.

Der Eindeutigkeit halber untersuchen wir nur elastische Stöße. Wir führen ein Kriterium dafür ein, daß das Teilchen B nicht in Wechselwirkung mit dem Atom stand (sich frei bewegte). Als dieses Kriterium führen wir einen bestimmten Ablenkungswinkel ϑ_0 ein. Ist der Ablenkungswinkel $\vartheta < \vartheta_0$, so nehmen wir an, das Teilchen wäre nicht abgelenkt worden, sondern hätte sich frei bewegt, ist $\vartheta > \vartheta_0$, so soll Wechselwirkung bestanden haben. Das effektive Q_0 für die Ablenkung um Winkel größer als ϑ_0 ist

$$Q_0 = \int_{\Omega_0} q(\varepsilon, \vartheta, \varphi)\, d\Omega. \tag{77, 8}$$

Das Zeichen Ω_0 zeigt an, daß wir bei der Integration kleine Ablenkungen ($\vartheta < \vartheta_0$) ausschließen. Wir betrachten jetzt einen Strahl von N Teilchen B, der durch eine Fläche von 1 cm² geht. Beim Zurücklegen einer Strecke dx durchdringt dieser Strahl das Volumen $dx \cdot 1\ \text{cm}^2$. Bezeichnen wir mit n die Anzahl der Atome pro cm³ eines (gasförmigen, flüssigen oder festen) Körpers, so wird im angegebenen Volumen der Teilchenstrom $n dx \cdot 1\ \text{cm}^2$ Atomen begegnen. Die Wahrscheinlichkeit für den Zusammenstoß eines der Teilchen B mit einem Atom A ist bei Hindurchgehen durch eine Schicht dx

$$\frac{Q_0}{1\ \text{cm}^2}\, n\, dx \cdot 1\ \text{cm}^2 = Q_0 n\, dx. \tag{77, 9}$$

Wir bezeichnen mit $N(x)$ die Größe des Stroms der nicht abgelenkten Teilchen in der Tiefe x innerhalb der Substanz. Nach (77, 9) wird die Abnahme dieses Stroms bei Durchdringung einer Schicht x, $x + dx$

$$\frac{dN(x)}{dx} = -N(x)\, Q_0 n. \tag{77, 10}$$

Daraus finden wir

$$N(x) = N_0 e^{-Q_0 n x}, \tag{77, 11}$$

folglich ist die Größe

$$w(x) = e^{-Q_0 n x} \tag{77, 12}$$

die Wahrscheinlichkeit, einen Weg x ohne Stoß zurückzulegen. Die mittlere freie Weglänge $\bar{l}$ ist somit gleich

$$\bar{l} = Q_0 n \int_0^\infty e^{-Q_0 n x} x\, dx = \frac{1}{Q_0 n}. \tag{77, 13}$$

Damit wir ein Teilchen, das die Weglänge l zurücklegt, tatsächlich gegenüber irgendeinem der Atome des Körpers als frei beweglich ansehen können, muß die freie Weglänge

größer als der Radius a der Wirkungssphäre sein. Sonst würde sich das Teilchen immerfort innerhalb der Wirkungssphäre jenes Atoms befinden, mit dem es den nächsten Zusammenstoß erleidet. Die Bedingung für die Anwendung der Theorie von Zweikörperstößen ist also sowohl in der klassischen Mechanik wie in der Quantenmechanik

$$\bar{l} \gg a. \tag{77, 14}$$

Kann die Wirkungssphäre nicht definiert werden, so wird die Anwendung der Theorie der Zweikörperstöße zum mindesten zweifelhaft (jedenfalls für Stöße mit kleinem l).

In der Quantenmechanik muß die Bedingung (77, 14) durch eine weitere Bedingung von speziellem Quantencharakter ergänzt werden. Uns interessieren die Änderungen des Impulses (und der Energie) der Teilchen bei den Stößen. Der Zustand mit einem bestimmten Impulswert p wird durch eine DE BROGLIE-Welle mit der Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi h}{p}$ beschrieben.

Aus der Bedingung (77, 14) folgt, daß wir die Bewegung des freien Teilchens über die freie Weglänge l untersuchen müssen, d. h., wir müssen es mit einer Wellengruppe zu tun haben, deren Abmessung l nicht übersteigt. In einer solchen Gruppe ist im allgemeinen $\overline{\Delta p^2} \neq 0$, d. h., wir haben einen Zustand mit unbestimmtem Impuls. Um diese Unbestimmtheit vernachlässigen zu können (um dann mit einer monochromatischen Welle zu operieren), muß

$$l \gg \lambda \tag{77, 15}$$

sein. Wenn die Bedingungen (77, 14) und (77, 15) nicht erfüllt sind, wäre der Stoß zugleich mit der ganzen Atomgesamtheit A zu untersuchen, oder es wären besondere Kunstgriffe anzuwenden, die eine Umgehung der Schwierigkeiten dieser direkten Aufgabenstellung ermöglichen.

§ 78. Die Berechnung der elastischen Streuung nach der BORNschen Näherung

Wenn wir uns auf elastische Streuung beschränken, brauchen wir die innere Struktur des Atoms nicht zu untersuchen.[1]) Die Wirkung des Atoms A auf die einfallenden Teilchen B kann in diesem Falle als die Wirkung eines Kraftzentrums aufgefaßt werden. Besitzt das Atom Kugelsymmetrie, so ist das von ihm gebildete Kraftfeld ein Zentralfeld. Wir wollen uns jetzt mit diesem Fall beschäftigen und bezeichnen die potentielle Energie des Teilchens B im Feld des Atoms A mit $U(r)$ (r sei der Abstand zwischen dem Zentrum A und B). Die Energie des Teilchens B bezeichnen wir mit E. Wird $U(r) = 0$ für $r = \infty$, so müssen wir $E > 0$ nehmen, da uns der Fall interessiert, in dem das Teilchen B sich mit der Energie E aus dem Unendlichen kommend auf das Atom A zu bewegt. Nach der allgemeinen Theorie der Bewegung im Zentralfeld sind solche Zustände des Teilchens B nur bei $E > 0$ möglich.

Wenn $\psi(x, y, z)$ die Wellenfunktion des Teilchens B ist, so lautet die SCHRÖDINGERgleichung

$$-\frac{h^2}{2\mu} \nabla^2\psi + U(r)\,\psi = E\psi \tag{78, 1}$$

[1]) Bei der Berechnung unelastischer Stöße muß man dagegen unvermeidlich die Atomstruktur untersuchen, da sich beim unelastischen Stoß der Quantenzustand des Atoms ändert.

(μ bedeutet die Masse des Teilchens B). Die potentielle Energie $U(r)$ möge mit wachsendem Abstand r vom Atom A genügend rasch abnehmen. Wir führen die Wellenzahl ein:

$$k^2 = \frac{2\mu E}{h^2} = \frac{p^2}{h^2}, \tag{78, 2}$$

worin p der Impuls des Teilchens ist. Ferner setzen wir zur Abkürzung

$$\frac{2\mu}{h^2} U(r) = V(r). \tag{78, 3}$$

Dann läßt sich die Gleichung (78, 1) folgendermaßen schreiben:

$$\nabla^2\psi + k^2\psi = V(r)\psi. \tag{78, 1'}$$

Die Lösungen dieser Gleichung, die zur Energie $E(k^2)$ gehören, sind sehr stark entartet und besitzen sehr verschiedene Gestalt.

Wir müssen solche Lösungen auswählen, die der gestellten physikalischen Aufgabe entsprechen, d. h., in großen Abständen von A muß die Lösung aus einer ebenen Welle gebildet sein, die den Strom der einfallenden Teilchen darstellt, zusammen mit einer auslaufenden Welle, die die gestreuten Teilchen darstellt [in der allgemeinen Lösung der Gleichung (78, 1′) könnten z. B. auch einlaufende Wellen vorkommen].

Dementsprechend stellen wir ψ als Summe aus zwei Anteilen dar:

$$\psi = \psi^0 + u, \tag{78, 4}$$

wo ψ^0 den einfallenden und u den gestreuten Teilchen entspricht. Nehmen wir an, daß die Teilchen sich in z-Richtung bewegen, so hat ψ^0 die Form

$$\psi^0 = \frac{e^{ikz}}{\sqrt{L^3}}, \quad L^3 = 1\ \text{cm}^3. \tag{78, 5}$$

Die Wellenfunktion ψ^0 ist so normiert, daß die Dichte der einfallenden Teilchen $|\psi^0|^2 = 1\ \text{cm}^{-3}$ ist, d. h. ein Teilchen pro Volumeinheit. Dabei wird nach der Formel (29, 5) der Strom

$$N = J_z = \frac{kh}{\mu}|\psi^0|^2 = v\,|\psi^0|^2 = v\ (\text{sec}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}), \tag{78, 6}$$

wo $v = \frac{kh}{\mu} = \frac{p}{\mu}$ die Teilchengeschwindigkeit ist. Die Funktion u, die den Zustand der gestreuten Teilchen darstellt, muß für große Abstände r vom Atommittelpunkt die Form einer auslaufenden Kugelwelle haben:

$$\underset{r\to\infty}{u(r,\vartheta)} = A(\vartheta)\frac{e^{ikr}}{r}, \tag{78, 7}$$

wo $A(\vartheta)$ die Amplitude der gestreuten Welle und ϑ der Winkel zwischen r und der z-Achse, d. h. der Streuwinkel ist.

Wir berechnen jetzt den Strom der gestreuten Teilchen in großer Entfernung vom Atom. Aus der Formel für den Strom (29, 5) und aus (78, 7)

folgt, daß der Strom der gestreuten Teilchen gleich

$$J_r = \frac{ih}{2\mu}\left\{u\frac{\partial u^*}{\partial r} - u^*\frac{\partial u}{\partial r}\right\} = \frac{kh}{\mu}\,|A(\vartheta)|^2 \cdot \frac{1}{r^2} = \frac{v\,|A(\vartheta)|^2}{r^2} \qquad (78,8)$$

sein wird.[1]) Daraus folgt für den Strom durch die Fläche dS:

$$dN = J_r dS = v\,|A(\vartheta)|^2 d\Omega. \qquad (78,9)$$

Folglich finden wir aus (78, 9) und (78, 6)

$$q(\vartheta)\,d\Omega = \frac{dN}{N} = |A(\vartheta)|^2\,d\Omega. \qquad (78,10)$$

Somit genügt für die Berechnung des Wirkungsquerschnitts $q(\vartheta)$ die Kenntnis der Amplitude $A(\vartheta)$ der gestreuten Welle. Um die gestreute Welle u zu finden, betrachten wir $V(r)$ in (78, 1′) als Störung und wenden für die Lösung der Gleichung (78, 1′) die Methoden der Störungstheorie an.[2]) Setzen wir (78, 4) in (78, 1′) ein und vernachlässigen wir das Glied Vu als klein von zweiter Ordnung, so erhalten wir

$$\nabla^2 u + k^2 u = V\psi^0. \qquad (78,11)$$

Wir müssen jetzt die Lösung dieser Gleichung finden, die die asymptotische Form (78, 7) besitzt. Statt der Entwicklung von u nach ungestörten Funktionen wenden wir bei der Lösung von (78, 11) eine direkte Methode an. Wir untersuchen die Funktion

$$\Phi(\mathfrak{r}, t) = \Phi_0(\mathfrak{r})\,e^{-i\omega t}, \qquad (78,12)$$

wo $\mathfrak{r}$ der Radiusvektor des Punktes x, y, z ist, t die Zeit und ω die Frequenz. Ferner sei Φ das skalare Potential, das sich aus der elektrischen Ladungsdichte

$$\varrho(\mathfrak{r}, t) = \varrho_0(\mathfrak{r})\,e^{-i\omega t} \qquad (78,13)$$

ableitet. Aus der Elektrodynamik ist bekannt, daß sich das Potential als Lösung der Poissonschen Gleichung

$$\nabla^2\Phi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2} = -4\pi\varrho \qquad (78,14)$$

ergibt, wo c die Lichtgeschwindigkeit ist. Die Lösung der Gleichung (78, 14) ist bekannt: Nimmt man die Wellen, die von einer Ladung $\varrho(\mathfrak{r}', t)\,d\tau'$ ausgesandt werden (wir haben gesetzt: $d\tau' = dx'\,dy'\,dz'$), die im Punkt $\mathfrak{r}'$ liegt,

---

[1]) Siehe (53, 3). Die übrigen Komponenten J_ϑ, J_φ werden in einem Zentralfeld Null [$A(\vartheta)$ ist reell!]. Wir bemerken noch, daß wir einen konvergierenden Strom erhalten hätten, wenn wir in (78, 7) e^{-ikr} statt e^{+ikr} genommen hätten.

[2]) Wir nehmen außerdem an, daß $V(r)$ mit dem Abstand rascher abnimmt als $\frac{1}{r}$ (vgl. Anm. in § 49 auf S. 175). Das Matrixelement von $V(r)$ werden wir als endlich betrachten, da aus dem im § 76 Besprochenen hervorgeht, daß das Spektrum von E kontinuierlich bleibt.

so ist das skalare Potential im Punkt $\mathfrak{r}$ im Zeitpunkt t

$$\Phi(\mathfrak{r}, t) = \int \frac{\varrho\left(\mathfrak{r}', t - \frac{|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}|}{c}\right)}{|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}|} d\tau', \tag{78, 15}$$

wo $|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}|$ der Abstand zwischen dem Punkt $\mathfrak{r}'$, in dem die Ladung $\varrho\, d\tau'$ liegt und dem Beobachtungspunkt $\mathfrak{r}$ ist. Setzen wir Φ aus (78, 12) in (78, 15) und ϱ aus (78, 13) ein und kürzen $e^{-i\omega t}$, so erhalten wir

$$\Phi_0(\mathfrak{r}) = \int \frac{\varrho_0(\mathfrak{r}')\, e^{+i\frac{\omega}{c}|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}|}}{|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}|} d\tau'. \tag{78, 16}$$

Setzen wir Φ aus (78, 12) und ϱ aus (78, 13) in die Poissonsche Gleichung ein und kürzen $e^{-i\omega t}$, so bekommen wir

$$\nabla^2 \Phi_0 + \frac{\omega^2}{c^2} \Phi_0 = -4\pi \varrho_0. \tag{78, 17}$$

Vergleichen wir diese Gleichung mit (78, 11), so erkennen wir, daß (78, 11) und (78, 17) identisch werden, wenn wir setzen:

$$\Phi_0 = u, \quad \frac{\omega}{c} = k, \quad \varrho_0 = -\frac{1}{4\pi} V \psi^0. \tag{78, 18}$$

Daraus schließen wir auf Grund von (78, 16), daß

$$u(r) = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{V(\mathfrak{r}')\, \psi^0(\mathfrak{r}')\, e^{ik|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}|}}{|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}|} d\tau' \tag{78, 19}$$

die Lösung der Gleichung (78, 11) ist. Dabei haben wir bereits automatisch berücksichtigt, daß u nur auslaufende Wellen enthält, da (78, 15) die Lösung für emittierte, nicht aber für Wellen ist, die von den Ladungen „absorbiert" wurden.

Wir suchen jetzt die Form von $u(\mathfrak{r})$ in großen Entfernungen vom Atom A. Dazu bezeichnen wir den Einheitsvektor in Richtung des einfallenden Strahles (z-Achse) mit $\mathfrak{n}_0$ und den Einheitsvektor in der Richtung des Vektors $\mathfrak{r}$ mit $\mathfrak{n}$. Wir formen zunächst $|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}|$ um. Aus dem in Abb. 57 angeführten Dreieck folgt

$$|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}|^2 = r^2 + r'^2 - 2\mathfrak{n}\mathfrak{r}' r,$$

wo $r = |\mathfrak{r}|$, $r' = |\mathfrak{r}'|$. Daraus erhalten wir für $r \gg r'$

$$|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}| = r - \mathfrak{n}\mathfrak{r}' + 0\left(\frac{r'}{r}\right), \tag{78, 20}$$

wo $0\left(\frac{r'}{r}\right)$ die Glieder der Größenordnung $\frac{r'}{r}$ und höher bedeutet.

Setzen wir $|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}|$ aus (78, 20) in (78, 19) ein und vernachlässigen im Nenner die Größe $\mathfrak{n}\mathfrak{r}'$ gegenüber r, so erhalten wir als Ausdruck für u, der für große Abstände r vom Atom gilt[1]):

$$u(\mathfrak{r}) = -\frac{1}{4\pi}\frac{e^{+ikr}}{r}\int e^{-ik\mathfrak{n}\mathfrak{r}'}V(\mathfrak{r}')\,\psi^0(\mathfrak{r}')\,d\tau'. \qquad (78, 19')$$

Setzen wir hier $\psi^0(\mathfrak{r}')$ aus (78, 5) ein und berücksichtigen, daß $z' = \mathfrak{r}'\mathfrak{n}_0$, so bekommen wir

$$u(\mathfrak{r}) = -\frac{1}{4\pi}\frac{e^{+ikr}}{r}\int e^{-ik(\mathfrak{n}-\mathfrak{n}_0)\mathfrak{r}'}V(\mathfrak{r}')\,d\tau'. \qquad (78, 21)$$

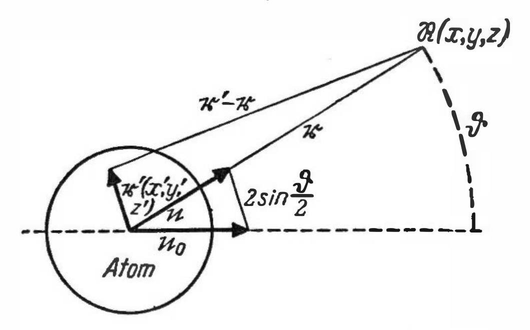


Abb. 57. Erläuterung der Lage der Vektoren.
$\mathfrak{r}'$ der Radiusvektor vom Atommittelpunkt zum Elektron,
$\mathfrak{r}$ der Radiusvektor vom Atommittelpunkt zum Aufpunkt $R(x, y, z)$, ϑ der Streuwinkel,
$\mathfrak{n}_0$ der Einheitsvektor in Richtung des Primärbündels,
$\mathfrak{n}$ desgl. in der Richtung des gestreuten Bündels

Vergleichen wir (78, 21) mit (78, 7), so sehen wir, daß die Amplitude der gestreuten Welle

$$A = -\frac{1}{4\pi}\int e^{ik(\mathfrak{n}_0-\mathfrak{n})\mathfrak{r}'}V(\mathfrak{r}')\,d\tau'. \qquad (78, 22)$$

ist. Wir führen den Vektor

$$\mathfrak{K} = k(\mathfrak{n}_0 - \mathfrak{n}); \quad K = k\,|\mathfrak{n}_0 - \mathfrak{n}| = 2k\sin\frac{\vartheta}{2} = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\frac{\vartheta}{2} \qquad (78, 23)$$

ein. Dann erhalten wir unter Berücksichtigung von (78, 3)

$$A(\vartheta) = -\frac{1}{4\pi}\frac{2\mu}{\hbar^2}\int e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{r}'}U(\mathfrak{r}')\,d\tau', \qquad (78, 24)$$

d. h., die Amplitude der gestreuten Welle ist proportional der FOURIER-komponente aus der Entwicklung des Potentials nach ebenen Wellen $e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{r}}$.

---

[1]) D. h. für $r \gg a$, wo a der Radius der Wirkungssphäre ist.

Setzen wir diesen Wert für $A(\vartheta)$ in (78, 10) ein, so finden wir den Wirkungsquerschnitt:

$$q(\vartheta) = \frac{1}{16\pi^2}\left(\frac{2\mu}{h^2}\right)^2 \left[\int e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{r}'} U(\mathfrak{r}')\, d\tau'\right]^2. \qquad (78, 25)$$

Diese Formel gilt, wie aus ihrer Ableitung hervorgeht, nur genähert. In der Stoßtheorie wird diese Näherung (die erste Näherung der Störungstheorie) gewöhnlich die BORNsche Näherung genannt. Wir können hier nicht weiter auf die Untersuchung über die Genauigkeit der BORNschen Näherung und ihre Brauchbarkeit in den verschiedenen Fällen eingehen.[1] Wir weisen nur darauf hin, daß die Intensität $|u(\mathfrak{r})|^2$ der gestreuten Welle in der Nähe des Streuzentrums klein im Vergleich zu der Intensität $|\psi^0(\mathfrak{r})|^2$ der einfallenden Welle sein muß. Aus der Formel (78, 15) läßt sich das Verhältnis von $|u|^2$ zu $|\psi^0|^2$ leicht abschätzen, wenn man die Werte dieser Funktionen für den Atommittelpunkt ($\mathfrak{r} = 0$) nimmt. Setzt man voraus, daß es sich um Zentralkräfte handelt, so daß $V(\mathfrak{r}') = V(r')$, und nimmt man in (78, 15) $\mathfrak{r} = 0$, $d\tau' = r'^2\, dr' \sin\vartheta'\, d\vartheta'\, d\varphi'$, $\mathfrak{k}\mathfrak{r}' = kr' \cos\vartheta'$, so erhält man nach einfacher Integration über die Winkel ϑ und φ

$$\left|\frac{u}{\psi^0}\right| = \frac{2\mu}{h^2}\left|\int_0^\infty U(r')\,\frac{\sin kr'}{kr'}\, e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{r}'}\cdot r'\, dr'\right|. \qquad (78, 26)$$

Bei $k \to \infty$ geht das Integral asymptotisch gegen Null. Daher wird bei hinreichend großer Teilchenenergie (großem k) die BORNsche Methode stets anwendbar sein.

§ 79. Die elastische Streuung schneller geladener Partikel durch Atome

Die von uns erhaltene Formel für den differentiellen Wirkungsquerschnitt $q(\vartheta)$ ist nur für die Berechnung der elastischen Streuung hinreichend schneller Teilchen brauchbar. Ferner setzte unsere Argumentation voraus, auch wenn das nicht besonders hervorgehoben wurde, daß das Atom vor und nach dem Stoß ruht. Ist die Geschwindigkeit der einfallenden Teilchen groß und die Geschwindigkeit des Atoms vor dem Stoß nur gleich der thermischen Geschwindigkeit, so kann letztere vernachlässigt werden. Die Geschwindigkeit nach dem Stoß kann aber nur dann vernachlässigt werden, wenn die Masse μ des stoßenden Teilchens wesentlich kleiner ist als die Atommasse M.

Wir setzen voraus, daß alle diese Bedingungen erfüllt sind, und wollen nun die Streuung von Teilchen mit der Masse μ und der Ladung e_1 berechnen. Wir bezeichnen mit $-e\varrho(\mathfrak{r}'') = -e\varrho(r'')$ die Dichte der elektrischen Ladung, die durch die Elektronenwolke des Atoms im Punkt $\mathfrak{r}''$ gebildet wird (Kugelsymmetrie für ϱ vorausgesetzt), und mit Z die Kernladungszahl. Dann

[1]) Siehe [41].

ist das elektrische Potential im Punkt $\mathfrak{r}$

$$\varphi(r) = \frac{Ze}{r} - e\int \frac{\varrho(\mathfrak{r}'')\,d\tau''}{|\mathfrak{r}'' - \mathfrak{r}|} \tag{79, 1}$$

und die potentielle Energie eines Teilchens in diesem Feld

$$U(r) = e_1\varphi(r) = \frac{Zee_1}{r} - ee_1\int \frac{\varrho(r'')\,d\tau''}{|\mathfrak{r}'' - \mathfrak{r}|}. \tag{79, 2}$$

Setzen wir diesen Wert für $U(r)$ in (78, 24) ein, so erhalten wir

$$A(\vartheta) = -\frac{2\mu}{h^2}\frac{Zee_1}{4\pi}\int \frac{e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{r}'}}{r'}\,d\tau' + \frac{2\mu}{h^2}\frac{ee_1}{4\pi}\int e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{r}'}\,d\tau'\int \frac{\varrho(r'')\,d\tau''}{|\mathfrak{r}'' - \mathfrak{r}'|}. \tag{79, 3}$$

Wir wollen die Integrale getrennt für sich berechnen. Dazu bemerken wir, daß das Integral

$$\varphi(\mathfrak{r}'') = \int \frac{e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{r}'}}{|\mathfrak{r}'' - \mathfrak{r}'|}\,d\tau' \tag{79, 4}$$

als das von den im Raum verteilten elektrischen Ladungen mit der Dichte $\varrho(\mathfrak{r}') = e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{r}'}$ im Punkt $\mathfrak{r}''$ erzeugte Potential angesehen werden kann.

Das Potential $\varphi(\mathfrak{r}')$ genügt der Poissonschen Gleichung

$$\nabla^2\varphi(\mathfrak{r}') = -4\pi\varrho(\mathfrak{r}') = -4\pi e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{r}'} \tag{79, 5}$$

Aus dieser Gleichung finden wir sofort $\varphi(\mathfrak{r}')$

$$\varphi(\mathfrak{r}') = \frac{4\pi e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{r}'}}{|\mathfrak{K}|^2}, \quad |\mathfrak{K}|^2 = K_x^2 + K_y^2 + K_z^2. \tag{79, 6}$$

Vergleichen wir (79, 4) mit dem ersten Integral in (79, 3), so folgt, daß

$$I_1 = \int \frac{e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{r}'}}{r'}\,d\tau' = \int \frac{e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{r}'}}{|\mathfrak{r}'|}\,d\tau' = \frac{4\pi}{|\mathfrak{K}|^2}. \tag{79, 7}$$

Für das zweite Integral (Doppelintegral) erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} I_2 &= \int e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{r}'}\,d\tau'\int \frac{\varrho(\mathfrak{r}'')\,d\tau''}{|\mathfrak{r}'' - \mathfrak{r}'|} = \int d\tau''\,\varrho(\mathfrak{r}'')\int \frac{e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{r}'}}{|\mathfrak{r}'' - \mathfrak{r}'|}\,d\tau' = \\ &= \int d\tau''\,\varrho(\mathfrak{r}'')\frac{4\pi e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{r}''}}{|\mathfrak{K}|^2} = \frac{4\pi}{|\mathfrak{K}|^2}\int d\tau\,\varrho(\mathfrak{r})e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{r}}. \end{aligned}\right\} \tag{79, 8}$$

Um die Integration in (79, 8) durchzuführen, führen wir Polarkoordinaten ein mit der Polarachse parallel zu $\mathfrak{K}$. Dann ist

$$d\tau = r^2\,dr\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi, \quad \mathfrak{K}\mathfrak{r} = Kr\cos\vartheta.$$

Wir erhalten

$$\int d\tau\, \varrho(r)\, e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{r}} = \int_0^\infty \varrho(r)\, r^2\, dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi e^{iKr\cos\vartheta} \sin\vartheta\, d\vartheta.$$

Führen wir die Variable $\cos\vartheta = \xi$ ein, so können wir leicht über ξ und φ integrieren undbekommen

$$\int d\tau\, \varrho(r)\, e^{i\mathfrak{K}\mathfrak{r}} = 4\pi \int_0^\infty \frac{\sin(Kr)}{Kr}\, \varrho(r)\, r^2\, dr. \tag{79, 9}$$

Setzen wir (79, 9) in (79, 8) und (79, 7) in (79, 3) ein, so finden wir den endgültigen Ausdruck für $A(\vartheta)$:

$$A(\vartheta) = -\frac{2\mu e e_1}{4\pi h^2}\,\frac{4\pi}{K^2}\left\{Z - 4\pi \int_0^\infty \frac{\sin(Kr)}{Kr}\, \varrho(r)\, r^2\, dr\right\}. \tag{79, 10}$$

Wenn wir berücksichtigen, daß

$$K^2 = 4k^2 \sin^2\frac{\vartheta}{2} = \frac{4\mu^2 v^2}{h^2} \sin^2\frac{\vartheta}{2},$$

wo v die Teilchengeschwindigkeit ist, und wenn wir

$$F(\vartheta) = 4\pi \int_0^\infty \frac{\sin(Kr)}{Kr}\, \varrho(r)\, r^2\, dr \tag{79, 11}$$

setzen, so finden wir schließlich

$$A(\vartheta) = \frac{e e_1}{2\mu v^2}\{Z - F(\vartheta)\}\,\frac{1}{\sin^2\frac{\vartheta}{2}}. \tag{79, 12}$$

Wir nennen die Größe $F(\vartheta)$ *Atomformfaktor*. Wie wir sehen, bestimmt diese Größe die Abhängigkeit der Elektronenstreuung vom Winkel. Wir bemerken, daß diese Größe auch die Streuung der Röntgenstrahlen bestimmt.

Aus (79, 12) finden wir den differentiellen Wirkungsquerschnitt für die Streuung der Elektronen mit der Energie E um den Winkel ϑ:

$$q(\vartheta) = \frac{e^2 e_1^2}{4\mu^2 v^4}\{Z - F(\vartheta)\}^2\,\frac{1}{\sin^4\frac{\vartheta}{2}}. \tag{79, 13}$$

Um diese Formel auf ein bestimmtes Beispiel anzuwenden, nehmen wir für die Ladungsdichte $e\varrho$ an (was sich auch aus eingehenderen quantenmechanischen Rechnungen ergibt), daß ϱ mit zunehmendem Abstand vom Atommittelpunkt exponentiell abnimmt:

$$\varrho = \varrho_0 e^{-\frac{r}{a}}, \tag{79, 14}$$

wo a der „Atomradius“ ist. Das Atom ist als Ganzes neutral, daraus folgt

$$\int \varrho \, d\tau = Z, \tag{79, 15}$$

woraus wir $\varrho_0 = \frac{Z}{8\pi a^3}$ finden. Folglich ist

$$\varrho = \frac{Z}{8\pi a^3} e^{-\frac{r}{a}}. \tag{79, 16}$$

Wir berechnen jetzt den Atomformfaktor

$$F(\vartheta) = 4\pi \int_0^\infty \varrho(r) \frac{\sin(Kr)}{Kr} r^2 dr = \frac{Z}{2a^3K^3} \int_0^\infty e^{-\frac{\xi}{Ka}} \sin\xi \cdot \xi \, d\xi,$$

wo $\xi = Kr$ ist. Das letzte Integral ist leicht zu berechnen:

$$\int_0^\infty e^{-\frac{\xi}{Ka}} \sin\xi \cdot \xi \, d\xi = \frac{1}{2i} \int_0^\infty e^{-\frac{\xi}{Ka}} (e^{i\xi} - e^{-i\xi}) \, \xi \, d\xi = \frac{2a^3K^3}{(1 + K^2a^2)^2}.$$

Daraus folgt

$$F(\vartheta) = \frac{Z}{(1 + K^2a^2)^2} = \frac{Z}{\left(1 + 4k^2a^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}\right)^2}. \tag{79, 17}$$

Folglich ist

$$q(\vartheta) = \frac{e_1^2 e^2 Z^2}{4\mu^2 v^4} \left(1 - \frac{1}{\left(1 + 4k^2a^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}\right)^2}\right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}}. \tag{79, 18}$$

Für schnelle Teilchen mit $ka \gg 1$ kann daher in (79, 18) für nicht allzu kleine Streuwinkel das zweite Glied des Ausdrucks in der Klammer gegenüber Eins vernachlässigt werden. Wir erhalten dann

$$q(\vartheta) = \frac{e_1^2 e^2 Z^2}{4\mu^2 v^4} \frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}}. \tag{79, 19}$$

Diese Formel stimmt mit der für die elastische Streuung von Teilchen der Ladung e und der Masse μ am COULOMBfeld des Kerns mit der Ladung Ze überein. Sie wurde erstmals von RUTHERFORD noch auf Grund der klassischen Mechanik abgeleitet.

Ein ganz anderes Ergebnis erhalten wir für kleine Streuwinkel. Während wir bei $\vartheta = 0$ aus (79, 19) $q(0) = \infty$ erhalten, folgt aus (79, 18), daß bei $\vartheta = 0$ $q(0) = \text{const}$ ist.

Die Tatsache, daß für große Streuwinkel die Streuung so wie im COULOMBfeld des bloßen Kerns erhalten wird, läßt sich anschaulich deuten: Die

großen Ablenkungen erfahren die Teilchen, die nahe am Kern vorbeifliegen, wo also das Feld der Elektronenwolke auf sie nicht einwirkt. Die kleinen Ablenkungen dagegen rühren von Teilchen her, die im weiten Abstand vorbeifliegen. In diesem Fall ist die Kernladung fast völlig durch die negative Ladung der Elektronenwolke abgeschirmt. Das Feld unterscheidet sich dann sehr stark vom COULOMBfeld.

A. Die Streuung der α-Teilchen

Für α-Teilchen ist die Ladung $e_1 = +2e$, die Masse $\mu = 4\mu_H = 6{,}64 \cdot 10^{-24}$g, wo μ_H die Masse des Wasserstoffatoms ist. Ist das Atomgewicht des Atoms A wesentlich größer als 4, so können wir unsere Formeln unmittelbar zur Be-

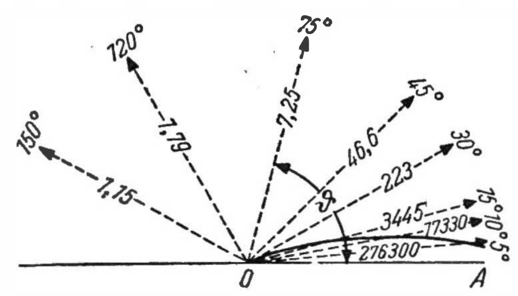


Abb. 58. Streuung von α-Teilchen
beim Durchgang durch eine 0,001 mm dicke Goldfolie.
Die ausgezogene Kurve stellt $q(\vartheta)$ im Polardiagramm dar.
Die beigefügten Zahlen geben die beobachteten Teilchenzahlen an.
OA die Richtung des einfallenden Bündels

rechnung der Streuung von α-Teilchen an Atomen verwenden. Die α-Teilchen, die von radioaktiven Elementen ausgesandt werden, besitzen eine Geschwindigkeit von $v \approx 10^9$ cm/s. Daher erhalten wir aus (78, 2) als Wellenzahl $k \approx 10^{12}$ bis 10^{13} cm^{-1}. Die für die Größe der Atome maßgebende Länge ist $a \approx 10^{-8}$ cm. Folglich ist $ka \approx 10^4$, so daß man die Formel (79, 19) an Stelle von (79, 18) bis zu sehr kleinen Winkeln verwenden kann $\left(\sin\frac{\vartheta}{2} \approx 10^{-4}\right.$ bis $\left.10^{-5}\right)$.

Wir haben also für α-Teilchen

$$q_\alpha(\vartheta) = \frac{e^4 Z^2}{\mu^2 v^4} \frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}} \tag{79, 20}$$

$\left(\text{für } \sin\frac{\vartheta}{2} \gg \frac{1}{ka}\right)$. In Abb. 58 ist die Zahl der gestreuten α-Teilchen für verschiedene Winkel ϑ im Falle der Streuung an Gold dargestellt.

Wie bereits erwähnt, wurde die Formel (79, 20) erstmals von RUTHERFORD aus der klassischen Mechanik erhalten, indem er die Hyperbelbahnen der α-Teilchen im COULOMBfeld eines Atomkerns untersuchte. Diese Formel

diente seinerzeit als Grundlage zur Erschließung der Kernstruktur des Atoms[1]) und wird RUTHERFORD*formel* genannt. Da bis zu kleinen Winkeln ϑ die Abschirmung der Kernladung durch die Elektronenwolke keine Rolle spielt, so ist die Formel (79, 20) die quantenmechanische Formel für die Streuung von α-Teilchen an einem reinen COULOMBfeld, das von der Punktladung Ze herrührt. Die Streuung im COULOMBfeld unterscheidet sich also in der klassischen Mechanik nicht von der in der Quantenmechanik.[2])

B. Die Streuung von Elektronen

Für Elektronen ist $\mu = 10^{-27}$ g, so daß die BORNsche Näherung nur für Elektronen mit einer Energie von mehreren Hundert Elektronenvolt anwendbar ist. Bei 500 eV beträgt die Geschwindigkeit $v = 1{,}3 \cdot 10^9$ cm/s, $k = 1{,}3 \cdot 10^9$ cm^{-1}, d. h. $ka \approx 1$. Der Atomformfaktor kann daher in (79, 18) nicht vernachlässigt werden. Der Wirkungsquerschnitt $q(\vartheta)$ ist in diesem Fall

$$q(\vartheta) = \frac{e^4}{4\mu^2 v^4}\{Z - F(\vartheta)\}^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}} \qquad (79, 21)$$

Abb. 59. Elastische Streuung an Helium, *A* die theoretische Kurve unter Berücksichtigung der Abschirmung, *B* die RUTHERFORD-Streuung, *C* die Streuung von RÖNTGENstrahlen gleicher Wellenlänge. Die Kreuzchen geben die Meßergebnisse DAYMONDS an

In Abb. 59 sind die theoretisch berechneten Streukurven für Elektronen an He und die Meßergebnisse von DAYMOND dargestellt.

Sehr beachtenswert ist der Umstand, daß man aus der Beobachtung der Elektronenstreuung die Verteilung der Elektronenladung im Atom ermitteln kann. Beobachten wir die Elektronenstreuung für verschiedene Geschwindigkeiten v und Winkel ϑ, so erhalten wir $q(\vartheta)$, den differentiellen Wirkungsquerschnitt, und finden dann aus (79, 21) den Atomformfaktor $F(\vartheta)$, der eine Funktion von $K = \left(\frac{2\mu v}{h}\right) \sin \frac{\vartheta}{2}$ ist [s. (79, 11)]. Dementsprechend werden wir F

[1]) Siehe das klassische Werk [49].

[2]) Wir erhielten die Formel (79, 20) in BORNscher Näherung und für $\sin \frac{\vartheta}{2} \gg \frac{1}{ka}$. Die Formel für die Streuung im COULOMBfeld läßt sich auch genau erhalten (s. [41], 3. Kap.). Es stellt sich heraus, daß sie für alle Winkel genau mit der RUTHERFORD-Formel übereinstimmt. Im Falle gleicher Teilchen, z. B. der Streuung von α-Teilchen an He, gelangt die Quantenmechanik zu anderen Ergebnissen. Der Versuch bestätigt in diesem Fall die Schlußfolgerungen der Quantenmechanik (s. [41], § 4 u. § 4,1).

als Funktion von K untersuchen. Aus (79, 11) haben wir

$$\frac{K \cdot F(K)}{4\pi} = \int_0^\infty \sin(Kr) \cdot \varrho(r)\, r\, dr. \tag{79, 22}$$

Daraus erhalten wir nach dem FOURIERschen Integraltheorem

$$4\pi r^2 \varrho(r) = \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty K \cdot F(K) \sin(Kr) \cdot dK \tag{79, 23}$$

(wobei wir den Umstand benutzten, daß $K \cdot F(K)$ eine ungerade Funktion von K ist).

Haben wir den Atomformfaktor $F(K)$ experimentell bestimmt, so finden wir aus (79, 23) $\varrho(r)$. Die Größe $\varrho(r)$ ist die von der Elektronenwolke verursachte mittlere elektrische Ladungsdichte im Atom. Diese Größe läßt sich also experimentell ermitteln. Andererseits ist sie aber auch theoretisch berechenbar, da die Wahrscheinlichkeit für den Ort des Elektrons im Atom durch die Wellenfunktion $|\psi|^2$ bestimmt wird. Wie wir bereits bemerkten, kann der Atomformfaktor $F(K)$ auch aus Versuchen über die Streuung von RÖNTGENstrahlen ermittelt werden, was wiederum die Berechnung von ϱ ermöglicht.

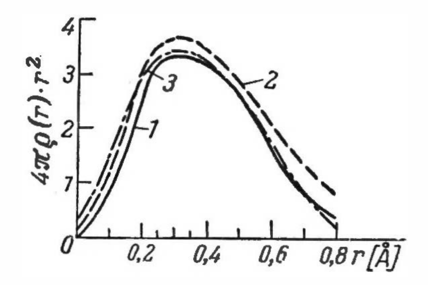


Abb. 60. Die Dichte der elektrischen Ladung im He $(4\pi\varrho r^2)$ als Funktion des Abstandes r. 1 bestimmt durch Elektronenstreuung; 2 bestimmt durch Streuung von Röntgenstrahlen; 3 theoretisch

Es ist sehr interessant, die Voraussagen der Quantenmechanik für eine so schwierige Größe, wie es die mittlere Ladungsverteilung im Atom ist, mit den Versuchsergebnissen zu vergleichen. Das Experiment bestätigt sehr gut die Theorie.[1]) Als Beispiel bringen wir in Abb. 60 die Größe $4\pi\varrho r^2$ aus den Messungen der Streuung von Röntgenstrahlen und Elektronen an He und die theoretische Kurve für diese Größe, wie man sie für He aus der Wellenfunktion ψ erhält (s. § 122). Bemerkenswert ist die Übereinstimmung der Maxima und des exponentiellen Abfalls für ϱ bei $r \to \infty$.

Kennen wir die Dichte der Elektronen innerhalb des Atoms, so können wir mit Hilfe von (79, 2) die Wechselwirkungsenergie $U(r)$ zwischen Atom und gestreutem Elektron bestimmen. Somit läßt sich aus den Versuchen über die elastische Streuung von Teilchen der Charakter der auf diese Teilchen wirkenden Kräfte ermitteln.

Das kann man auch aus der Formel (78, 24) erschließen. Die Amplitude $A(\vartheta)$ der gestreuten Wellen hängt nur über den Vektor $\mathfrak{K}$ (78, 23) von ϑ ab und kann daher

[1]) Siehe die Übersicht von McMILLEN, J. H.: Rev. mod. Phys., 2 (1939) 84.

als Funktion von $\mathfrak{K}$ betrachtet werden, d. h. $A = A(\mathfrak{K})$. Kehren wir das FOURIER-Integral (78, 24) um, so finden wir

$$U(\mathfrak{r}) = -\frac{2\pi h^2}{\mu}\frac{1}{(2\pi)^3}\iiint\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\mathfrak{K}\mathfrak{r}} A(\mathfrak{K})\, dK_x\, dK_y\, dK_z. \qquad (79, 24)$$

Kennen wir also $A(\mathfrak{K})$ aus dem Experiment, so können wir die Wechselwirkungsenergie $U(\mathfrak{r})$ berechnen.

Dabei ist noch folgendes zu berücksichtigen. Wir ermitteln im Experiment nicht unmittelbar $A(\mathfrak{K})$, sondern den Wirkungsquerschnitt $q(\vartheta) = |A(\mathfrak{K})|^2$. Kennen wir daher $q(\vartheta)$, so können wir $A(\mathfrak{K})$ nur berechnen, wenn die Amplitude $A(\mathfrak{K})$ reell ist. Im anderen Fall bleibt die Phase von $A(\mathfrak{K})$ unbekannt. Wie aus (78, 24) ersichtlich, wird $A(\mathfrak{K})$ reell, wenn $U(\mathfrak{r}) = U(-\mathfrak{r})$, also insbesondere für Zentralkräfte. Ferner verlangt die Umkehrung des Integrals (79, 24) die Integration über K_x, K_y, K_z von $-\infty$ bis $+\infty$. Wir müssen also, um $U(\mathfrak{r})$ zu finden, die Streuung für unendlich große Impulse der einfallenden Teilchen kennen $\left(\text{da } 0 \leq K \leq \frac{2p}{h} = \frac{4\pi}{\lambda}\right)$. Beschränken wir den Impuls auf p $\left(\text{Energie } E = \frac{p^2}{2\mu}\right)$, so können wir nur einen Teil des Integrals (79, 24) berechnen:

$$\widetilde{U}(\mathfrak{r}) = -\frac{2\pi h^2}{\mu}\frac{1}{(2\pi)^3}\iiint\limits_{-2p/h}^{+2p/h} e^{-i\mathfrak{K}\mathfrak{r}} A(\mathfrak{K})\, dK_x\, dK_y\, dK_z. \qquad (79, 24')$$

Ist der vernachlässigte Teil des Integrals klein, so erhalten wir an Stelle der wirklichen potentiellen Energie $U(\mathfrak{r})$ eine mittlere $\widetilde{U}(\mathfrak{r})$, d. h., aus einem Streuversuch mit dem Impuls p und somit der Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi h}{p}$ lassen sich keinerlei Schlüsse über die Änderungen von $U(\mathfrak{r})$ auf Strecken der Größenordnung von λ ziehen, da im Integral (79, 24) die oszillierenden Glieder $e^{-i\mathfrak{K}\mathfrak{r}}$ mit $K > \frac{4\pi}{\lambda} = \frac{2p}{h}$ fehlen.

Das entspricht der bekannten Tatsache, daß man bei einer optischen Abbildung eines Objekts keine Details erhalten kann, deren Maße kleiner sind als die Wellenlänge des zur Beleuchtung des Objekts benutzten Lichts.[1])

§ 80. Die exakte Streutheorie. Die Phasen der gestreuten Wellen und der Wirkungsquerschnitt

Wir wenden uns jetzt der exakten Lösung der Gleichung (78, 1′) zu:

$$\nabla^2\psi + k^2\psi = V(r)\,\psi. \qquad (80, 1)$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von der im Abschnitt über die allgemeine Theorie der Bewegung im Zentralfeld exakt behandelten (49, 2) nur durch den Faktor $-\frac{2\mu}{h^2}$ und die Reihenfolge der Glieder. Daher wird nach (49, 4) die zur Energie $E = \frac{h^2 k^2}{2\mu}$, zum Quadrat des Drehimpulses $\mathfrak{m}^2 = h^2 l(l+1)$

---

[1]) Selbstverständlich gelten die gleichen Bemerkungen auch für die Bestimmung von $\varrho(r)$ mit Hilfe des Integrals (79, 23).

und zur Drehimpulskomponente $m_z = hm$ gehörige Eigenlösung der Gleichung (80, 1) sein:

$$\psi_{lm}(r, \vartheta, \varphi) = R_l(r)\, Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \tag{80, 2}$$

wobei wir, wenn wir $R_l = u_l r^{-1}$ setzen, aus (80, 1) die Gleichung für u_l erhalten:

$$\frac{d^2 u_l}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] u_l = V(r)\, u_l, \tag{80, 3}$$

die im wesentlichen mit der Gleichung (49, 10) übereinstimmt. Die allgemeine Lösung der Gleichung (80, 1), die zur Energie $E = \frac{h^2 k^2}{2\mu}$ gehört, kann nach dem Orthogonalsystem $\psi_{l,m}(r, \vartheta, \varphi)$ entwickelt werden:

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=+l} C_{lm} R_l(r)\, Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \tag{80, 4}$$

In dieser Form (80, 4) suchen wir die Lösung als Überlagerung von Zuständen, die sich durch den Wert des Bahndrehimpulses (l) und durch seine z-Komponente (m) unterscheiden.

Für die Streuung müssen wir, wie im § 78 erklärt wurde, eine solche partikuläre Lösung finden, die die asymptotische Form

$$\psi_{r\to\infty} = e^{ikz} + A(\vartheta)\, \frac{e^{ikr}}{r} \tag{80, 5}$$

besitzt, d.h. eine Überlagerung der primären ebenen und der gestreuten Welle darstellt. Diese Lösung besitzt Rotationssymmetrie um die z-Achse und hängt daher nicht vom Winkel φ ab. Wir erhalten die nicht von φ abhängige spezielle Lösung aus (80, 4), wenn wir darin alle Summenglieder mit $m \neq 0$ fortlassen. Da $Y_{l,0}(\vartheta, \varphi)$ sich von den LEGENDREschen Polynomen $P_l(\cos\vartheta)$ nur um einen Faktor unterscheidet[1]), so können wir die gesuchte Lösung wie folgt darstellen:

$$\psi(r, \vartheta) = \sum_{l=0}^{\infty} C_l R_l(r)\, P_l(\cos\vartheta). \tag{80, 6}$$

Die weitere Aufgabe besteht in der Bestimmung der Amplituden C_l. Wir wollen den asymptotischen Ausdruck für die Funktion (80, 6) untersuchen. Nach (49, 15′) hat $R_l(r)$ für $r \to \infty$ die Form $A \sin(kr + \alpha_l) \cdot r^{-1}$. Zur Erleichterung der weiteren Rechnung ist es vorteilhaft, $\alpha_l = -\frac{\pi l}{2} + \eta_l$ zu setzen und für die Funktion $R_l(r)$ die Normierung so zu wählen, daß $A = k^{-1}$ wird. Dann folgt

$$R_l(r)_{r\to\infty} = \frac{\sin\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \eta_l\right)}{kr}. \tag{80, 7}$$

[1]) Siehe (25, 16).

Bei dieser Wahl der Normierung wird der asymptotische Ausdruck für $\psi(r, \vartheta)$

$$\psi(r, \vartheta)_{r\to\infty} = \sum_{l=0}^{\infty} C_l P_l(\cos\vartheta) \left\{ \frac{e^{ikr - i\frac{\pi l}{2} + i\eta_l}}{2ikr} - \frac{e^{-ikr + \frac{i\pi l}{2} - i\eta_l}}{2ikr} \right\}. \tag{80, 8}$$

Jetzt muß C_l so gewählt werden, daß (80, 8) mit (80, 5) übereinstimmt. Dazu entwickeln wir die ebene Welle $e^{ikz} = e^{ikr\cos\vartheta}$ nach LEGENDREschen Polynomen. Diese Entwicklung lautet[1])

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, e^{i\frac{\pi l}{2}} \sqrt{\frac{\pi}{2kr}}\, I_{l+\frac{1}{2}}(kr)\, P_l(\cos\vartheta), \tag{80, 9}$$

wo $I_{l+\frac{1}{2}}(kr)$ eine BESSELfunktion der Ordnung $l + \frac{1}{2}$ ist. Physikalisch bedeutet das die Darstellung einer ebenen Welle durch Überlagerung stehender Kugelwellen, d.h. durch Entwicklung nach Zuständen mit verschiedenen Drehimpulsen, bezogen auf den Koordinatenursprung ($r = 0$). Jedes Glied der Summe (80, 9) ist an sich eine Lösung der Gleichung (80, 1) für $V(r) = 0$, d.h. für freie Bewegung, die zu einem gegebenen Drehimpuls (l) gehört. Für große r haben wir

$$I_{l+\frac{1}{2}}(kr)_{r\to\infty} = \sqrt{\frac{2}{\pi kr}} \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right). \tag{80, 10}$$

Nehmen wir noch an, daß wir

$$A(\vartheta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{A_l}{2ik} P_l(\cos\vartheta) \tag{80 11}$$

schreiben können, so haben wir den asymptotischen Ausdruck für $\psi(r, \vartheta)$ (80, 5)

$$\psi(r, \vartheta)_{r\to\infty} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos\vartheta) \left\{ (2l+1)\, e^{i\frac{\pi l}{2}} \left[\frac{e^{ikr - i\frac{\pi l}{2}}}{2ikr} - \frac{e^{-ikr + i\frac{\pi l}{2}}}{2ikr} \right] + \frac{A_l e^{ikr}}{2ikr} \right\}. \tag{80, 12}$$

Vergleichen wir (80, 12) gliedweise mit (80, 8), so finden wir

$$C_l e^{-i\eta_l} = (2l+1)\, e^{i\frac{\pi l}{2}}, \tag{80, 13}$$

$$C_l e^{-i\frac{\pi l}{2} + i\eta_l} = (2l+1) + A_l, \tag{80, 13'}$$

woraus folgt:

$$A_l = (2l+1)(e^{2i\eta_l} - 1). \tag{80, 14}$$

---

[1]) Siehe z. B. [53], III. Band.

Die Amplitude der gestreuten Welle ist folglich

$$A(\vartheta) = \frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)(e^{2i\eta_l}-1)P_l(\cos\vartheta). \tag{80, 15}$$

Der gesuchte Wirkungsquerschnitt ist nach (78, 10) einfach $|A(\vartheta)|^2$:

$$q(\vartheta) = \frac{1}{4k^2}\left|\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)(e^{2i\eta_l}-1)P_l(\cos\vartheta)\right|^2. \tag{80, 16}$$

Wir sehen daraus, daß der Gesamtwirkungsquerschnitt für elastische Streuung

$$Q = \int q(\vartheta)\,d\Omega = \frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\eta_l \tag{80, 17}$$

ist.[1]) Wir erkennen daraus, daß sowohl der differentielle Wirkungsquerschnitt wie der Gesamtquerschnitt durch die Phasen η_l der gestreuten Wellen bestimmt ist. Der Teil

$$Q_l = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\sin^2\eta_l \tag{80, 18}$$

des Gesamtquerschnitts ist der Wirkungsquerschnitt für die Teilchen, die das Quadrat $\mathfrak{m}^2 = \hbar^2 l(l+1)$ des Drehimpulses in bezug auf das Kraftzentrum besitzen. Der Wirkungsquerschnitt Q_l wird häufig auch „Partialquerschnitt"

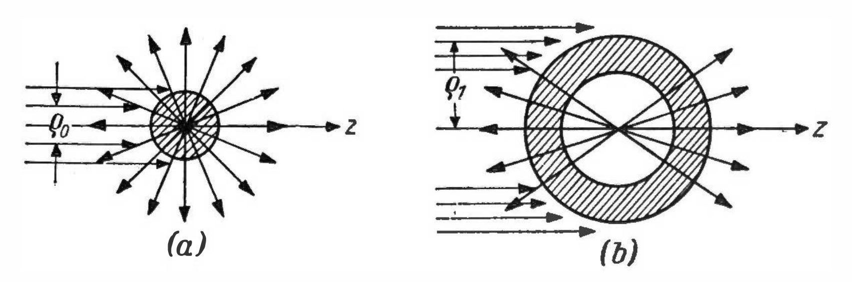


Abb. 61. (a) die s-Streuung $\varrho_0 = 0$; (b) die p-Streuung $\varrho_1 = \lambda\sqrt{2}/2\pi$. Die Bereiche, in denen $R_l^2(r)$ merklich von Null verschieden ist, sind schraffiert

genannt. Die für die diskreten Zustände gebräuchliche Symbolisierung der Terme läßt sich auch auf die Streuung anwenden. Man spricht dann von einer „s"-Streuung ($l = 0$), „p"-Streuung ($l = 1$) usw. Die „s"-Streuung besitzt Kugelsymmetrie, die „p"-Streuung Dipolsymmetrie. In Analogie zur klassischen Mechanik kann man sagen, daß die Streuung der l-ten Ordnung den Teilchen entspricht, die im Abstand ϱ_l vom Kraftzentrum (ϱ_l = der

[1]) Wegen

$$\int_{4\pi} P_l^2(\cos\vartheta)\,d\Omega = \frac{4\pi}{(2l+1)}, \quad \int_{4\pi} P_l(\cos\vartheta)\,P_{l'}(\cos\vartheta)\,d\Omega = 0 \quad (l \neq l')$$

Stoßparameter) vorbeigehen, wobei

$$\varrho_l = \frac{h\sqrt{l(l+1)}}{p} = \frac{\lambda}{2\pi}\sqrt{l(l+1)} \tag{80, 19}$$

und hier p der Teilchenimpuls und λ die Wellenlänge sind.[1])

In der Quantenmechanik entspricht ein Zustand mit einem bestimmten Drehimpuls keinem bestimmten Stoßparameter ϱ. Aber die radialen Wellenfunktionen $R_l(r)$ besitzen ein Maximum bei $r = \varrho_l$. In Abb. 61 sind die Gebiete, in denen $R_l^2(r)$ merklich von Null verschieden ist, schraffiert.

Wie aus (80, 16) und (80, 17) hervorgeht, genügt es, die Phasen η_l der gestreuten Wellen zu kennen, um die Streuung bestimmen zu können. Dazu muß die Lösung der Gleichung (80, 3) mit dem asymptotischen Verhalten (80, 7) bekannt sein. Das ist keine einfache Aufgabe. Im allgemeinen Fall muß eine numerische Integration durchgeführt werden.[2])

Ist die Zahl der wesentlichen Phasen klein, so ist es vernünftig, den experimentell bestimmten Wirkungsquerschnitt $q(\vartheta)$ durch die Phasen darzustellen. Eine solche Auswertung der experimentellen Daten wird als Phasenanalyse bezeichnet.

Wie aus Formel (80, 18) ersichtlich, ist der *maximale Partialquerschnitt* gleich $\frac{4\pi}{k^2}(2l+1) = \frac{\lambda^2}{\pi}(2l+1)$. Ist die Phase η_l klein, so ist $Q_l = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\,\eta_l^2$. Im Falle, daß alle Phasen $\eta_l \ll \frac{\pi}{2}$, ist es zweckmäßig, die BORNsche Näherungsmethode anzuwenden und $A(\vartheta)$ unmittelbar zu berechnen (oder aus dem Experiment zu bestimmen).

Wir betrachten nun die Partialwellen, die zum Bahndrehimpuls l gehören, in großen Abständen vom Streuzentrum. Aus (80, 8) ergibt sich, daß man sie als Überlagerung der einlaufenden primären Welle $e^{-i(kr-\pi l/2)}/r$ und der auslaufenden gestreuten Welle $e^{-i(kr-\pi l/2)}$ darstellen kann:

$$\psi_l(r,\vartheta)_{r\to\infty} = \frac{(2l+1)\,P_l(\cos\vartheta)}{2ik}\, e^{i\frac{\pi l}{2}} \left\{\frac{1}{r}\, e^{-i\left(kr-\frac{\pi l}{2}\right)} - \frac{S_l}{r} e^{+i\left(kr-\frac{\pi l}{2}\right)}\right\}. \tag{80, 20}$$

Dabei gilt

$$S_l = e^{2i\eta_l}. \tag{80, 21}$$

Offensichtlich bestimmt die Größe S_l das Verhältnis der Amplitude der auslaufenden Welle zur Amplitude der einlaufenden primären Welle. Man bezeichnet sie als Streumatrix.

Im betrachteten Fall ist sie in Diagonalform gegeben:

$$S_{lm,l'm'}(E) = e^{2i\eta_l}\,\delta_{ll'}\,\delta_{mm'}. \tag{80, 22}$$

---

[1]) In der klassischen Mechanik ist $m = p\varrho$, $\varrho = \frac{m}{p}$.

[2]) Nur für das COULOMB-Feld läßt sich die Reihe (80, 15) geschlossen aufsummieren und führt zur RUTHERFORD-Formel.

Dabei sind l und m die Bahndrehimpuls- und magnetische Quantenzahl.

Betrachtet man $S(E)$ für negative Werte von E, d.h. für rein imaginäre k $(k = -i\sqrt{2\mu|E|/\hbar^2} = -i\varkappa, \varkappa > 0)$, so erhält $\psi_l(r, \vartheta)_{r\to\infty}$ die Form

$$\psi_l(r,\vartheta)_{r\to\infty} = \frac{(2l+1)\,P_l(\cos\vartheta)}{2\varkappa}\, e^{i\frac{\pi l}{2}} \left\{\frac{1}{r} e^{-\varkappa r + i\frac{\pi l}{2}} - \frac{1}{r} e^{\varkappa r - i\frac{\pi l}{2} + 2i\eta_l}\right\}. \quad (80,\ 23)$$

Wie wir wissen, gibt es für gebundene Zustände nur exponentiell abnehmende Funktionen $e^{-\varkappa r}/r$. Daher gilt für gebundene Zustände

$$e^{2i\eta_l(E)} = 0 \quad \text{oder} \quad \eta_l(E) = +i\infty. \quad (80,\ 24)$$

Gebundene Zustände, die diskrete Energiewerte $E = E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots$ besitzen, führen also zu der Bedingung

$$S(E) = 0 \quad (80,\ 25)$$

für $E < 0$.[1])

Der Begriff der Streumatrix ist sehr allgemein. Sie kann im allgemeinen als Matrix definiert werden, welche die aus dem Unendlichen kommenden Wellen in die ins Unendliche verschwindenden Wellen transformiert.

Besonders hervorgehoben wurde die Bedeutung dieser Matrix von W. Heisenberg, der vorschlug, sie an Stelle der Wellenfunktion als Grundlage der Quantenmechanik zu nehmen.[2])

---

[1]) Z. B. können aus dieser Bedingung die Balmer-Terme für den Wasserstoff gefunden werden, wenn man von der entsprechenden Streumatrix ausgeht [s. Blochinzew, D.: J. Phys. X (1946) 196]. Später hat S. T. Ma an einem Beispiel bewiesen, daß die Bedingung $S(E) = 0$ nicht nur die richtigen Niveaus, sondern noch einige überflüssige Wurzeln E_1', E_2' liefern kann. Die Frage der Zusatzbedingungen, die diese überflüssigen Wurzeln ausschalten, steht noch offen.

[2]) Im Prinzip kann man $S = S(H)$ oder $\eta = \eta(H)$ finden. Aber diese Operatorfunktionen sind äußerst kompliziert. Trotzdem weist allein schon ihre Existenz darauf hin, daß der Hamiltonoperator H durch den Operator S oder η ersetzt werden kann. Heisenberg hat vor einigen Jahren die interessante Vermutung ausgesprochen, daß in der relativistischen Quantenmechanik die Wellenfunktion bei kleinen Teilchenabständen überhaupt ihren physikalischen Sinn verlieren könne. Nur Wellenfunktionen im Unendlichen behielten ihren physikalischen Sinn (siehe W. Heisenberg, Zs. f. Phys. 120, 513, 1942). Da der Operator S (oder η) gerade das Verhalten der Wellenfunktionen im Unendlichen bestimmt, nahm Heisenberg an, der Phasenoperator wäre eine fundamentalere Größe als der Hamiltonoperator. Heisenbergs Konzeption bleibt vorläufig ein allgemeines Schema. Ohne Modifikation der Relativitätstheorie für kleine raumzeitliche Maßstäbe besteht offenbar überhaupt keine Notwendigkeit, die auf der Hamiltonmethode aufgebaute Theorie durch etwas anderes zu ersetzen (vgl. Blochinzew, D.: Vestnik Mosk. gosud. Univ. [1948]).

§ 81. Der allgemeine Fall der Streuung

Mit Hilfe des Begriffs der Streumatrix kann man die im vorigen Paragraphen erhaltenen Ergebnisse auf den Fall der unelastischen Streuung verallgemeinern. Wir betrachten die unelastische Streuung phänomenologisch als Absorption von Teilchen eines einfallenden Bündels im Streuzentrum. Ein Teilchen, das mit dem Streuzentrum eine unelastische Wechselwirkung eingeht, scheidet aus der Gesamtheit der elastisch gestreuten Teilchen aus. Deshalb ist die Amplitude der durch das Streuzentrum elastisch gestreuten Welle kleiner als die Amplitude S_l der einlaufenden Welle. Es gilt also $|S_l| < 1$. Daher sind die Phasen von S_l komplex:

$$\delta_l = \eta_l + i\gamma_l. \tag{81, 1}$$

Die Größe $\gamma_l(E)$ beschreibt die „Absorption" von Teilchen durch das Streuzentrum.

Wie man leicht sieht, muß man den Partialquerschnitt für elastische Streuung mit Hilfe der Formel

$$Q_l^e = \frac{\pi}{k^2}(2l+1)\,|1 - S_l|^2 \tag{81, 2}$$

berechnen. Dieser Ausdruck stimmt für $\gamma_l = 0$ mit (80, 18) überein. Wir berechnen nun den Partialquerschnitt Q_l^u für unelastische Prozesse.

Dazu bemerken wir, daß die Gesamtzahl der Teilchen, die in der Zeiteinheit durch das Streuzentrum absorbiert werden (oder dort eine Reaktion eingehen), offensichtlich gleich dem Strom ist, der auf das Streuzentrum auftrifft. Der Strom ist

$$I_u = \frac{ih}{2m}\int\left(\psi_l^* \frac{\partial \psi_l}{\partial r} - \frac{\partial \psi_l^*}{\partial r}\psi_l\right) ds, \tag{81, 3}$$

wobei über eine Oberfläche um das Streuzentrum zu integrieren ($ds = r^2\,d\Omega$) und unter ψ_l die auslaufende Partialwelle aus (80, 20) zu verstehen ist. Setzen wir diese Partialwelle in (81, 3) ein, so erhalten wir nach Ausführung der Integration

$$I_u = \frac{\pi h}{mk}(2l+1)\,(1 - |S_l|^2). \tag{81, 4}$$

Setzen wir die einlaufende Welle aus (80, 20) für ψ_l in (81, 3) ein, so erhalten wir den auf das Streuzentrum auftreffenden Strom $I_0 = hk/m$. Der Partialquerschnitt Q_l^u für unelastische Streuung wird gleich I_u/I_0 sein:

$$Q_l^u = \frac{\pi}{k^2}(2l+1)\,(1 - |S_l|^2). \tag{81, 5}$$

Die entsprechenden Gesamtquerschnitte erhält man durch Summierung über l:

$$Q^e = \frac{\pi}{k^2} \sum (2l + 1) \, |(1 - S_l)|^2, \tag{81, 6}$$

$$Q^u = \frac{\pi}{k^2} \sum (2l + 1) (1 - |S_l|^2). \tag{81, 7}$$

Schließlich ist der Gesamtquerschnitt für alle Prozesse (die elastischen und unelastischen)

$$Q^t = Q^e + Q^u = \frac{2\pi}{k^2} \sum (2l + 1) (1 - \mathrm{Re}\, S_l). \tag{81, 8}$$

Dabei bedeutet Re S_l den Realteil von S_l.

Die unelastische Streuung kann also mit Hilfe der eingeführten komplexen Phasen beschrieben werden.

Das beschriebene Verfahren entspricht formal der Einführung des komplexen Potentials $W(r) = U(r) + i\,V(r)$. Dabei wird der Brechungsindex

$$n(r) = \sqrt{1 + \frac{W}{E}}$$

des Mediums ebenfalls komplex.

Ein solches Modell eines komplizierten atomaren Systems (z. B. des Atomkerns) wird als „optisches Modell" bezeichnet.

Wir leiten zum Abschluß das wichtige optische Theorem ab, das den Imaginärteil der Streuamplitude für Vorwärtsstreuung ($\vartheta = 0°$) mit dem totalen Wirkungsquerschnitt verknüpft. Aus (80, 15) und (80, 21) folgt

$$\mathrm{Im}\, A(0) = \frac{1}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) (1 - \mathrm{Re}\, S_l), \tag{81, 9}$$

wobei Im A der Imaginärteil von A ist. Durch Vergleich dieser Beziehung mit (81, 8) ergibt sich

$$\mathrm{Im}\, A(0) = \frac{k}{4\pi} Q^t. \tag{81, 10}$$

Diese Gleichung stellt das optische Theorem dar. Mit Hilfe dieses Theorems kann der Imaginärteil der Streuamplitude für Vorwärtsstreuung aus dem Gesamtquerschnitt für alle Prozesse bestimmt werden.

Wir wenden nun die oben angegebenen Formeln in zwei wichtigen Fällen an.

A. Die Beugungsstreuung

Wir nehmen an, daß bei Stoßparametern $\varrho < R$ vollständige Absorption erfolgt. Daher kann R als Radius einer schwarzen (vollständig absorbierenden) Kugel betrachtet werden.

Wir setzen weiter voraus, daß $R \gg \lambda/2\pi$ ist. Dabei bedeutet λ die Wellenlänge der Teilchen, die gestreut werden.

Nur unter den genannten Voraussetzungen kann man einfache Formeln erhalten.

Wegen (80, 19) bedeutet die Voraussetzung, daß für alle $l < L$, wo $L(L+1) = (2\pi R/\lambda)^2$, also $L \approx 2\pi R/\lambda = kR$, vollständige Absorption erfolgt.

Vollständige Absorption einer Partialwelle bedeutet $|S_l| = 0$ (vom Streuzentrum geht kein Strom aus). Mit Rücksicht auf diese Tatsache kann man die Formeln (81, 6) und (81, 7) für die Gesamtquerschnitte für elastische und unelastische Streuung in der Form

$$Q^e = Q^u = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{L} (2l+1) = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{L} (2l+1)\, \Delta l = \frac{\pi}{k^2} \int_0^{kR} 2l\, dl = \pi R^2 \qquad (81, 11)$$

schreiben. Das bedeutet, daß die Wirkungsquerschnitte konstant und gleich dem geometrischen Querschnitt der schwarzen Kugel sind.

Der differentielle Streuquerschnitt wird mit Hilfe der Formel (80, 15) berechnet, die im betrachteten Fall lautet:

$$A(\vartheta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{L} (2l+1)\, \Delta l\, P_l(\cos\vartheta). \qquad (81, 12)$$

Für kleine Winkel ϑ und große L (die hier gerade wesentlich sind) gilt $P_l(\cos\vartheta) \approx I_0(\vartheta l)$, wobei $I_0(z)$ die Besselfunktion ist.[1] Daher haben wir

$$A(\vartheta) = \frac{1}{2ik} \int_0^{kR} I_0(\vartheta l)\, 2l\, dl = \frac{R}{i\vartheta} I_1(kR\vartheta), \qquad (81, 13)$$

folglich

$$q(\vartheta) = \frac{R^2}{\vartheta^2} I_1^2(kR\vartheta). \qquad (81, 14)$$

Diese Formel ergibt eine Kurve mit einem stark ausgeprägten Maximum bei $\vartheta = 0°$ und schwächer ausgeprägten Minima und Maxima in größerem Abstand vom Winkel $\vartheta = 0°$.

Ähnliche Winkelverteilungen werden bei der Streuung von Neutronen an Kernen bei $\lambda \ll 2\pi R$ oder von Pionen an Nukleonen beobachtet (vgl. Abb. 10, S. 33).

In beiden Fällen gibt es eine starke unelastische Wechselwirkung.

Für $\lambda \ll 2\pi r_0 A^{1/3}$ ($r_0 = 1{,}2 \cdot 10^{-13}$ cm, A – Atomgewicht, $R = r_0 A^{1/3}$ – Kernradius) und Stoßparameter $\varrho < R$ wird das Neutron im Kern „stecken bleiben". Der Kern verhält sich demnach gegenüber dem Neutron wie ein schwarzer Körper. Im Falle der Streuung von Pionen an Nukleonen gibt es bei großen Energien E der Pionen ($E \gg \mu c^2$, μ – Masse des Pions) für Stoß-

[1]) Vgl. [61].

parameter $\varrho < h/\mu c = 1{,}4 \cdot 10^{-13}$ cm eine starke unelastische Wechselwirkung. Nahezu jedes Pion wird dann unelastisch gestreut (d. h. verliert seine Energie und erzeugt neue Pionen).

Die elastische Streuung zeigt dabei annähernd die Eigenschaften, die man für die Beugung an einer schwarzen Kugel erhält.

B. Die Resonanzstreuung

Die Wechselwirkung komplizierter Systeme mit Teilchen zeigt manchmal Resonanzcharakter: Der Wirkungsquerschnitt steigt bei einer bestimmten Teilchenenergie sehr stark an.

Eine solche Eigenschaft ist z. B. für die Wechselwirkung von Neutronen mit Kernen typisch (vgl. Abb. 3, S. 14).

Als wichtiges Beispiel betrachten wir die Resonanz für den S-Zustand. Wir schreiben die Wellenfunktion in der Form

$$\psi_0(r) = \frac{e^{-ikr}}{r} - S_0 \frac{e^{ikr}}{r}, \qquad (81, 15)$$

wobei S_0 das Element der Streumatrix für $l = 0$ ist. Offensichtlich ändert sich S_0 im Falle einer Resonanz stark in Abhängigkeit von k (der Teilchenenergie). Es zeigt sich, daß man S_0 als Funktion von Größen schreiben kann, die sich in der Umgebung der Resonanz schwach ändern. Dazu drücken wir S_0 durch die logarithmische Ableitung der Wellenfunktion am Rand des Systems (z. B. des Kerns) aus, d. h. für $r = R$. Nehmen wir an, daß für $r > R$ praktisch keine Wechselwirkung mehr vorhanden ist, können wir die Ableitung mit Hilfe der asymptotischen Funktion $\psi_0(r)$ berechnen. Andererseits wird die Ableitung durch die inneren Parameter des Systems bestimmt. Es gilt also

$$\left[\frac{\frac{d}{dr}[r\psi_0(r)]}{r\psi_0(r)}\right]_{r=R} \cdot R = -ix \frac{1 + S_0 e^{2ix}}{1 - S_0 e^{2ix}} = f(E), \qquad (81, 16)$$

wo $x = kR$. Die linke Gleichung gibt die logarithmische Ableitung der Funktion $r\psi_0(r)$ an, während $f(E)$ ihre Größe als Funktion der Energie bedeutet, die durch die inneren Parameter des Systems (z. B. des Kerns) ausgedrückt wird. Es ergibt sich

$$S_0 = -e^{-2ix} \frac{(x-h) - if_0}{(x+h) + if_0}, \qquad (81, 17)$$

wo $f(E) = f_0(E) - ih(E)$. Gilt für $E = E_r$ die Gleichung $f_0(E_r) = 0$, so tritt eine Resonanz auf. Mit Hilfe der Entwicklung

$$f_0(E) = \left(\frac{df_0}{dE}\right)_{E=E_r} (E - E_r), \quad h(E) = h(E_r) \qquad (81, 18)$$

und der Bezeichnungen

$$\Gamma^e = \frac{2kR}{\left(\frac{df_0}{dE}\right)_{E=E_r}}, \quad \Gamma^r = -\frac{2h(E_r)}{\left(\frac{df_0}{dE}\right)_{E=E_r}} \tag{81, 19}$$

erhält man für S_0:

$$S_0 = -e^{2ikR}\frac{(-\Gamma^e + \Gamma^r)/2 - i(E - E_r)}{-(\Gamma^e + \Gamma^r)/2 + i(E - E_r)}. \tag{81, 20}$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Formeln für die Wirkungsquerschnitte für elastische Streuung

$$\sigma^e = \frac{\pi}{k^2}|1 - S_0|^2$$

und für unelastische Streuung

$$\sigma^u = \frac{\pi}{k^2}(1 - |S_0|^2)$$

ein, so erhält man

$$\sigma^u = \frac{\pi}{k^2}\frac{\Gamma^r\Gamma^e}{(E - E_r)^2 + \Gamma^2/4} \tag{81, 21}$$

und

$$\sigma^e = \frac{\pi}{k^2}\left|\frac{\Gamma^e}{E - E_r + \frac{i\Gamma}{2}} + 2e^{ikR}\sin kR\right|^2. \tag{81, 22}$$

In diesen Ausdrücken ist $\Gamma = \Gamma^e + \Gamma^r$ die Gesamtresonanzbreite (für $E - E_r = \Gamma/2$ ist der Wirkungsquerschnitt gleich der Hälfte seines Maximalwerts). Die Größe Γ^e heißt Partialbreite für elastische Streuung, während Γ^r als Reaktionsbreite (Partialbreite für unelastische Streuung) bezeichnet wird. In der Klammer des Ausdruckes für σ^e entspricht der erste Term $[\sim 1/(E - E_r + i\Gamma/2)]$ der Resonanzstreuung und der zweite $(\sim \sin kR)$ der Potentialstreuung. Die Potentialstreuung hängt nicht von den inneren Parametern des Kerns ab, sondern nur von seiner Abmessung R und der Teilchenenergie k.

Die Formeln (81, 21) und (81, 22) wurden zuerst von Breit und Wigner abgeleitet und beschreiben die Streuung in der Umgebung einer Resonanz. Sie sind den in der Optik bekannten Formeln für die Streuung in der Nähe einer Resonanzlinie analog.

In Abb. 3 sieht man die Resonanzen des Wirkungsquerschnittes des Sauerstoffkerns gegenüber Neutronen. Jedes Maximum der Kurve läßt sich, wenn es keine unmittelbar benachbarten Maxima gibt, befriedigend durch Breit-Wigner-Formeln beschreiben.

Wir bemerken, daß die Resonanz eine typisch quantenmechanische Erscheinung ist. Wie man mit Hilfe der Formeln erkennt, kann der totale Wirkungsquerschnitt für $E = E_r$,

$$\sigma^t = \sigma^e + \sigma^u = \frac{\pi}{k^2}\frac{\Gamma^e}{\Gamma} = \frac{1}{4\pi}\frac{\Gamma^e}{\Gamma}\lambda^2$$

sehr große Werte $\sim \lambda^2$ annehmen ($\Gamma^e \approx \Gamma$), welche den der Reichweite der Kernkräfte entsprechenden geometrischen Querschnitt ($\approx \pi R^2$) um ein vielfaches übertreffen.

Der Resonanz, die bei der Absorption thermischer Neutronen durch Xe^{135}_{54} auftritt, entspricht beispielsweise ein Querschnitt, der das 10^5-fache des geometrischen Querschnitts von Xe^{135}_{54} beträgt. Diese Resonanz ist für den Betrieb von Kernreaktoren von großer praktischer Bedeutung.[1])

§ 82. Die Streuung eines geladenen Teilchens im Coulombfeld

Im § 50 untersuchten wir die Bewegung eines geladenen Teilchens im Coulombfeld. Wir interessierten uns dort jedoch nur für die gebundenen Zustände ($E < 0$) und betrachteten den Fall $E > 0$ nicht, der bei der Streuung des Teilchens vorliegt.

Nach der Methode, die im § 50 angewandt wurde, könnten wir die radialen Funktionen $R_l(\varrho)$ ($\varrho = r/a$, l ist die Bahndrehimpulsquantenzahl) auch für den Fall $E > 0$ bestimmen.

Im Falle der Streuung müßten wir jedoch eine komplizierte Linearkombination dieser Funktionen suchen, um eine asymptotische Lösung von der Form (80, 5) zu erhalten. Deshalb ist es beim Streuproblem zweckmäßig, eine direktere und dem Problem besser angepaßte Methode zu benutzen.

Wir gehen von der Gleichung (48, 2) mit nicht separierten Variablen aus und setzen $U(r) = e^2 Z_1 Z_2 / r$ ein, wobei eZ_1 und eZ_2 die Ladungen der Teilchen und r ihr gegenseitiger Abstand sind.

Mit Hilfe der Bezeichnungen $k^2 = 2\mu E/\hbar^2$ und $\beta = 2\mu e^2 Z_1 Z_2/\hbar^2$ können wir die Gleichung (49,2) in der Form

$$\nabla^2 \psi + \left(k^2 - \frac{\beta}{r}\right)\psi = 0 \tag{82, 1}$$

schreiben.

Für die Lösung ψ machen wir den Ansatz

$$\psi = e^{ikz} F(r - z). \tag{82, 2}$$

F genügt der Gleichung

$$\zeta \frac{d^2 F}{d\zeta^2} + \frac{dF}{d\zeta}(1 - ik\zeta) - \frac{1}{2}\beta F = 0, \tag{82, 3}$$

wo $\zeta = r - z$.

Stellt man F als Reihe dar,

$$F(\zeta) = \zeta^\gamma (1 + a_1\zeta + a_2\zeta^2 + \cdots), \tag{82, 4}$$

so erkennt man mit Hilfe der üblichen Methode, daß $\gamma = 0$ gilt. Daher ist $F(\zeta)$ im Nullpunkt regulär.

[1]) Vgl. D. I. Blochinzew, Die friedliche Anwendung der Atomenergie, Vortrag auf der Jubiläumstagung der Technischen Hochschule Prag, 1957 (russ.).

Man kann die Koeffizienten von (82, 4) mit Hilfe von Rekursionsformeln berechnen. Es ergibt sich, daß $F(\zeta)$ mit der sogenannten konfluenten hypergeometrischen Funktion zusammenhängt[1]):

$$F(\zeta) = {}_1F_1(-i\alpha, 1, ik\zeta), \; \alpha = \beta/2k.$$

Die asymptotische Entwicklung dieser Funktion ist bekannt.[2]) Sie lautet

$$\begin{aligned} {}_1F_1(-i\alpha, 1, ik\zeta) = & \frac{e^{\frac{1}{2}\pi\alpha}}{\Gamma(1+i\alpha)}\left(1 - \frac{\alpha^2}{ik\zeta}\right) e^{i\alpha\ln\zeta} - \\ & - i\frac{e^{\frac{1}{2}\pi\alpha}}{\Gamma(1-i\alpha)}\frac{e^{ik\zeta}}{k\zeta} e^{-i\alpha\ln\zeta} + \cdots. \end{aligned} \tag{82, 5}$$

Dabei ist $\Gamma(z)$ die Gammafunktion. Wählen wir nun $\psi(r, \vartheta)$ in der Form

$$\psi(r, \vartheta) = e^{-\frac{1}{2}\pi\alpha}\Gamma(1 + i\alpha) e^{ikz} {}_1F_1(-i\alpha, 1, ik\zeta), \tag{82, 6}$$

wo

$$\alpha = \frac{e^2 Z_1 Z_2}{\hbar v}, \quad \zeta = r - z = r(1 - \cos\vartheta) \tag{82, 7}$$

und $v = p/\mu$ die Teilchengeschwindigkeit ist, so erhalten wir aus (82, 6) mit Hilfe von (82, 5) für $r, \zeta \to \infty$:

$$\psi(r, \vartheta)_{r, \zeta \to \infty} = I + A(\vartheta) S. \tag{82,8}$$

Dabei gilt

$$I = \left[1 - \frac{\alpha^2}{ik(r-z)} + \cdots\right] e^{ikz + i\alpha\ln k(r-z)}, \tag{82, 9}$$

$$S = \frac{1}{r} e^{ikr - i\alpha\ln kr} \tag{82, 9'}$$

und

$$A(\vartheta) = \frac{e^2 Z_1 Z_2}{2\mu v^2} \frac{1}{\sin^2\frac{\vartheta}{2}} e^{-i[\alpha\ln(1-\cos\vartheta) - \pi - 2\eta_0]}, \tag{82, 9''}$$

wo

$$e^{2i\eta_0} = \frac{\Gamma(1+i\alpha)}{\Gamma(1-i\alpha)}.$$

Wie der Vergleich dieser Formeln mit den üblichen Beziehungen der Streutheorie zeigt, werden die einlaufende Welle e^{ikz} und die Streuwelle e^{ikr}/r durch die Faktoren $e^{i\alpha\ln k(r-z)}$ und $e^{-i\alpha\ln kr}$ verzerrt. Darin besteht eine Besonderheit des COULOMBfeldes, das mit dem Abstand langsam abnimmt und deshalb

[1]) Vgl. [61].
[2]) Vgl. [41].

die Wellen bei beliebig großen Abständen verzerrt. Lösungen in der Form ebener Wellen oder der üblichen Kugelwellen existieren im Falle des COULOMB-feldes überhaupt nicht. Der differentielle Wirkungsquerschnitt $q(\vartheta)$ ist gleich $|A(\vartheta)|^2$,

$$q(\vartheta) = \frac{e^4 Z_1^2 Z_2^2}{4\mu^2 v^2} \frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}}, \tag{82, 10}$$

und er stimmt mit dem nach der BORNschen Näherungsmethode berechneten überein [vgl. (79, 19)]. Die Amplituden $A(\vartheta)$ in (79, 12) und (82, 9″) unterscheiden sich jedoch durch einen Phasenfaktor voneinander. Für $\alpha = e^2 Z_1 Z_2/\hbar v \ll 1$ ist der Unterschied gering. Das ist aber gerade die Bedingung für die Anwendbarkeit der BORNschen Näherungsmethode auf das betrachtete Problem.

Wir haben also gezeigt, daß sich die klassische RUTHERFORDsche Formel für die Streuung von Teilchen im COULOMBfeld mit Hilfe der Quantenmechanik streng (ohne irgendwelche Korrekturen) ergibt.

XIV. Die Theorie der quantenmechanischen Übergänge

§ 83. Problemstellung

Eine der wichtigsten Aufgaben der Quantenmechanik ist die Berechnung der Wahrscheinlichkeit für den Übergang von einem quantenmechanischen Zustand in einen anderen.[1]) Zur Lösung dieser Aufgabe nehmen wir an, wir haben in einem Zeitpunkt $t = 0$ eine reine Gesamtheit von Systemen, die dadurch gekennzeichnet ist, daß eine beliebige mechanische Größe L den bestimmten Wert L_n besitzt. Eine solche Gesamtheit wird durch die Wellenfunktion $\psi_n(x)$ beschrieben sein, die Eigenfunktion des Operators L ist mit dem Eigenwert $L = L_n$. Man sagt von den Systemen einer solchen Gesamtheit, daß sie sich im Quantenzustand n befinden.

Im Laufe der Zeit kann sich der Zustand solcher Systeme infolge der Einwirkung von äußeren Feldern oder durch innere Ursachen ändern.

Infolgedessen wird im Zeitpunkt t unsere Gesamtheit durch eine neue Wellenfunktion beschrieben, die wir mit $\psi_n(x, t)$ bezeichnen wollen. In dieser neuen (aus der ursprünglichen entstandenen) Gesamtheit wird im allgemeinen L keinen bestimmten Wert besitzen.[2])

Unterwirft man nun die zu dieser Gesamtheit gehörenden Systeme einer Aussonderung nach der Größe L, d.h., führt man eine spektrale Zerlegung nach dem Merkmal L durch, so erhält man eine neue Gesamtheit (eine gemischte, vgl. § 17). Dabei wird für einen Teil der Systeme $L = L_m$ sein und dieser eine neue reine Gesamtheit bilden, die durch die Wellenfunktion $\psi_m(x)$ beschrieben wird $[L\psi_m(x) = L_m\psi_m(x)]$, während für einen anderen Teil $L = L_{m'}$ ist und dieser die reine Gesamtheit $\psi_{m'}(x)$ bildet usw. Von jenen Fällen, die sich als zur Gesamtheit $L = L_m$ zugehörig herausstellen ($m \neq n$), sagt man, sie hätten *einen Übergang vom Quantenzustand n in den Quantenzustand m* gemacht.

---

[1]) Im allgemeinen wird der Zustand nicht nur durch eine, sondern durch mehrere Größen $L, M, N, \ldots$ gekennzeichnet sein. Dementsprechend erhöht sich auch die Zahl der Indizes der Wellenfunktion: $\psi_{n,r,s}$.

[2]) Eine Ausnahme stellt der Fall dar, in dem L eine Konstante der Bewegung ist. Dann ist $\psi_n(x, t) = \psi_n(x)\, e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}$, und L besitzt im Zustand $\psi_n(x, t)$ nur den einen Wert $L = L_n$.

Das Gesagte kann durch folgendes Schema veranschaulicht werden:

$$
\begin{array}{lll}
t = 0 & t & \\
\psi = \psi_n(x) \to \psi' = \psi_n(x, t) = & \sum\limits_m c_{mn}(t)\, \psi_m(x) & \begin{array}{l} \dashrightarrow \psi_m(x) \quad L = L_m \\ \dashrightarrow \psi_{m'}(x) \quad L = L_{m'} \\ \dashrightarrow \psi_{m''}(x) \quad L = L_{m''} \\ \dashrightarrow \ldots\ldots\ldots\ldots \end{array} \\
L = L_n & L \text{ unbestimmt} &
\end{array}
$$

In diesem Schema ist die Änderung der Gesamtheit durch den ausgezogenen Pfeil angegeben, wie sie von selbst ohne Durchführung einer Messung, d. h. ohne die entsprechende Spektralzerlegung nach dem Merkmal L vor sich geht. Diese Änderung der Gesamtheit kann mit Hilfe der SCHRÖDINGER-gleichung bestimmt werden. Das Schema zeigt, daß der neue Zustand der Gesamtheit eine Überlagerung von Zuständen mit verschiedenen Werten für L (Summe über m) darstellt. Die punktierten Pfeile zeigen die Änderungen der Gesamtheit an, die durch die spektrale Zerlegung im Zeitpunkt t vor sich gegangen sind. Wie wir wissen (vgl. § 17), findet eine solche Zerlegung z. B. bei einer Messung wirklich statt. Mit anderen Worten, ein punktierter Pfeil gibt die „Reduktion des Wellenpakets" (vgl. § 17) an, bei der die Überlagerung $\psi_n(x, t)$ sich in einen Teilchenzustand $\psi_m(x)$ verwandelt: Erst nach dieser Reduktion kann man von einem quantenmechanischen Übergang aus dem Zustand mit $L = L_n$ in den Zustand mit $L = L_m$ sprechen.

Der *Begriff des quantenmechanischen Übergangs* setzt demnach voraus, daß außer dem Ausgangszustand (n) auch der *Endzustand* (m) fixiert wird. Wir heben diesen Umstand deshalb hervor, weil diese Fixierung den Zustand der Systeme der Gesamtheit *ändert.* Eine solche Fixierung tritt bei allen Wechselwirkungen ein, die in bezug auf das Merkmal L selektiv wirken, d.h. eine Spektralzerlegung der Gesamtheit $\psi_n(x, t)$ nach $\psi_m(x)$ durchführen, insbesondere also die Messungen der Größe L.

Wir erläutern nun den Begriff der *Wahrscheinlichkeit des Übergangs* aus dem Zustand n in den Zustand m. Nach der allgemeinen Theorie (§ 22) ist die Größe $P_{mn}(t) = |c_{mn}(t)|^2$ die Wahrscheinlichkeit, $L = L_m$ im Zustand $\psi_n(x, t)$ zu finden (s. Schema).[1] Da bei $t = 0$ auch $P_{mn}(0)$ gleich Null ist, wenn $m \neq n$ [für $m = n$ ist $P_{mn}(0) = 1$], so nennt man die Wahrscheinlichkeit $P_{mn}(t)$ ($m \neq n$) *die Wahrscheinlichkeit des Übergangs aus dem Zustand* $\psi_n(x)$ mit $L = L_n$ *in den Zustand* $\psi_m(x)$ mit $L = L_m$ während der Zeit t. Denn bei $m \neq n$ gibt $P_{mn}(t)$ tatsächlich die Wahrscheinlichkeit an, im Zeitpunkt t den Wert $L = L_m$ zu finden, der zum Zeitpunkt $t = 0$ in unserer Gesamtheit nicht gegeben war, da $P_{mn}(0) = 0$ war.

Die wichtigsten Aufgaben der Theorie der Quantenübergänge sind die der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten aus dem Zustand mit einer Energie E_n in einen anderen mit der Energie E_m oder, wie man sagt, die *Übergangswahrscheinlichkeit von einem Energieniveau in ein anderes.* Im Zusammenhang damit wollen wir bemerken, daß im Fall, daß das Teilchen (oder

---

[1]) Das zusätzliche Zeichen n bei c_{mn} weist auf den Ausgangszustand hin. Im § 22 war dieser Hinweis unterblieben.

allgemeiner das System) unter dem Einfluß eines zeitabhängigen äußeren Feldes steht, der Begriff der potentiellen Energie und damit auch der Gesamtenergie seinen Sinn verliert (was dagegen für die kinetische Energie nicht gilt).

Die Frage des Übergangs eines Teilchens von einem Energieniveau in ein anderes hat daher im allgemeinen nur dann einen Sinn, wenn die den Übergang bedingende Ursache im Laufe eines endlichen Zeitabschnitts, sagen wir von $t = 0$ bis $t = T$, wirksam wird. Außerhalb dieses Zeitabschnitts ist die Gesamtenergie Konstante der Bewegung und kann durch entsprechende Messungen ermittelt werden (s. §§ 111 und 112). Die Lösung der SCHRÖDINGERgleichung, die $\psi(x, t)$ aus $\psi(x, 0)$ bestimmt, bietet große Schwierigkeiten. Allgemein gültige Lösungen erhält man nur in jenen Fällen, wo die Niveauübergänge durch schwache Einwirkungen hervorgerufen werden, so daß diese Einwirkungen als Störungen aufgefaßt werden können.

Unter dieser Bedingung nimmt die SCHRÖDINGERgleichung folgende Form an:

$$ih\frac{\partial\psi}{\partial t} = \boldsymbol{H}^0(x)\cdot\psi + \boldsymbol{W}(x, t)\,\psi, \tag{83, 1}$$

wo $\boldsymbol{H}^0(x)$ der Operator der Gesamtenergie des Systems bei fehlender Störung und $\boldsymbol{W}(x, t)$ die Störung ist. Bei kleiner Störung kann der Operator $\boldsymbol{H}^0(x)$ als Operator der Gesamtenergie aufgefaßt werden. Daher ist in diesem Falle das Ein- oder Ausschalten von $\boldsymbol{W}(x, t)$ von zweitrangiger Bedeutung.

Um die Übergangswahrscheinlichkeit $P_{mn}(t)$ vom Niveau E_n in das Niveau E_m zu finden, empfiehlt es sich, die Gleichung (83, 1) in der „E"-Darstellung zu schreiben. Wir entwickeln $\psi(x, t)$ nach den Eigenfunktionen $\psi_k(x)$ des Operators $\boldsymbol{H}^0$

$$\psi(x, t) = \sum_k c_k(t)\,\psi_k(x)\,e^{-i\frac{E_k}{h}t}. \tag{83, 2}$$

Setzen wir ψ in dieser Form in (83, 1) ein, multiplizieren mit $\psi_m^*(x)\,e^{i\frac{E_m t}{h}}$ und integrieren über x, so erhalten wir in gewohnter Weise (83, 1) in der „E"-Darstellung:

$$ih\frac{dc_m}{dt} = \sum_k W_{mk}(t)\,e^{i\omega_{mk}t}\,c_k(t) \tag{83, 3}$$

(wobei berücksichtigt ist, daß $\boldsymbol{H}^0\psi_k = E_k\psi_k$). Hier ist $W_{mk}(t)$ das Matrixelement der Störungsenergie:

$$W_{mk}(t) = \int\psi_m^*(x)\cdot\boldsymbol{W}(x, t)\,\psi_k(x)\cdot dx \tag{83, 4}$$

und ω_{mk} die BOHRsche Frequenz $\frac{(E_m - E_k)}{h}$ für den Übergang $E_m \to E_k$. Für den Ausgangszustand wird angenommen, daß das System sich im Zustand $E = E_n$ befindet. Folglich ist bei $t = 0$

$$c_k(0) = 1, \quad \text{wenn} \quad k = n \quad \text{und} \quad c_k(0) = 0, \quad \text{wenn} \quad k \neq n. \tag{83, 5}$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein System zum Zeitpunkt t im Zustand $E = E_m$ zu finden[1]), ist $|c_m(t)|^2$. Daher ist die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs von E_n nach E_m bis zum Zeitpunkt t

$$P_{mn}(t) = |c_m(t)|^2. \tag{83, 6}$$

Unsere Aufgabe besteht also darin, die Größen $c_k(t)$ mittels der Gleichung (83, 3) aus den Ausgangsdaten (83, 5) zu bestimmen.

Wir werden $W(x, t)$ als eine kleine Störung ansehen. Für die Lösung der Gleichung (83, 3) bemerken wir, daß bei vollständiger Vernachlässigung von W die Größen $c_k(t)$ konstant werden. Als nullte Näherung für $c_k(t)$ kann man daher ihre Ausgangswerte (83, 5) nehmen:

$$c_k^0(t) = \delta_{nk}. \tag{83, 7}$$

Setzen wir diese Werte in die rechte Seite von (83, 3) ein, so finden wir die Gleichung für die erste Näherung $c_m^{(1)}(t)$:

$$i h \frac{d c_m^{(1)}(t)}{dt} = \sum_k W_{mk}(t)\, e^{i\omega_{mk}t} c_k^0 = W_{mn}(t)\, e^{i\omega_{mn}t}. \tag{83, 8}$$

Daraus folgt

$$c_m^{(1)}(t) = \frac{1}{ih} \int_0^t W_{mn}(\tau)\, e^{i\omega_{mn}\tau} d\tau + \delta_{mn}. \tag{83, 9}$$

Setzen wir diese erste Näherung für $c_m^{(1)}(t)$ in die rechte Seite von (83, 3) ein, so finden wir die Gleichung für die zweite Näherung:

$$i h \frac{d c_m^{(2)}(t)}{dt} = \sum_k W_{mk}(t)\, e^{i\omega_{mk}t} c_k^{(1)}(t). \tag{83, 10}$$

Da die $c_k^{(1)}(t)$ wiederum bekannte Funktionen der Zeit sind (83, 9), so erhalten wir $c_m^{(2)}(t)$ durch Integration von (83, 10) nach der Zeit, d. h. die zweite Näherung. Dieses Verfahren kann weiter fortgesetzt werden und führt zu einer exakten Lösung für $c_m(t)$. Man wird aber dabei im allgemeinen sehr viele Näherungen nehmen oder sich auf kleine Zeitabschnitte t beschränken müssen. Ist jedoch $W(x, t)$ klein, dann kann man sich auf die erste oder zweite Näherung beschränken.

Im folgenden wollen wir einige spezielle Fälle von Störungen und Systemen untersuchen.

§ 84. Die Übergangswahrscheinlichkeiten unter dem Einfluß einer zeitabhängigen Störung

Wir werden jetzt die Wahrscheinlichkeit des Übergangs eines Systems vom Energieniveau E_n nach E_m unter dem Einfluß einer Störung $W(x, t)$ ermitteln, die von der Zeit abhängig ist. Nehmen wir an, die Störung sei für $t < 0$ und

[1]) Siehe § 22.

$t > T$ gleich Null. Setzen wir voraus, $W_{mn}(t)$ sei so klein, daß die erste Näherung auch für $t = T$ zutrifft, so erhalten wir aus (83, 9) für $c_m^{(1)}(t)$ bei $t \geqslant T$:

$$c_m^{(1)} = \frac{1}{i\hbar}\int_0^T W_{mn}(\tau)\, e^{i\omega_{mn}\tau}\, d\tau = \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} W_{mn}(\tau)\, e^{i\omega_{mn}\tau}\, d\tau. \qquad (84, 1)$$

(Wir bemerken, daß die $c_m^{(1)}$ für $t > T$ zeitunabhängig sind, da die Energie eine Konstante der Bewegung ist.)

Der so erhaltene Ausdruck für $c_m^{(1)}(t)$ hat eine sehr einfache Bedeutung. Die Störung $W(x, t)$ kann nach FOURIER entwickelt werden:

$$W(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(x, \omega)\, e^{-i\omega t}\, d\omega. \qquad (84, 2)$$

Daraus erhalten wir nach dem FOURIERschen Integralsatz

$$W(x, \omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} W(x, t)\, e^{i\omega t}\, dt. \qquad (84, 3)$$

Für das Matrixelement der Störungsenergie (83, 4) erhält man mit Hilfe von (84, 2)

$$\left.\begin{aligned} W_{mn}(t) &= \int \psi_m^*(x)\cdot W(x, t)\, \psi_n(x)\cdot dx \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t}\, d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^*(x)\cdot W(x, \omega)\, \psi_n(x)\cdot dx \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t}\, W_{mn}(\omega)\, d\omega, \end{aligned}\right\} \qquad (84, 4)$$

wo $W_{mn}(\omega)$ das Matrixelement der FOURIERkomponente für die Frequenz ω ist. Wenden wir den FOURIERschen Integralsatz auf (84, 4) an, so finden wir

$$W_{mn}(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} W_{mn}(t)\, e^{i\omega t}\, dt. \qquad (84, 5)$$

Setzen wir diesen Wert dem Integral in (84, 1) gleich, so sehen wir, daß

$$c_m^{(1)} = \frac{2\pi}{i\hbar} W_{mn}(\omega_{mn}). \qquad (84, 6)$$

Dabei ist unsere Näherung berechtigt, wenn $c_m^{(1)}$ klein ist (das ist eine notwendige Bedingung, da $c_m^{(0)}(0) = 0$ ist). Nach (83, 6) und (84, 6) ist die Wahrscheinlichkeit für den Übergang vom Zustand E_n in den Zustand E_m

$$P_{mn} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |W_{mn}(\omega_{mn})|^2. \qquad (84, 7)$$

Aus dieser Formel folgt ein wichtiges Ergebnis. Wie wir sehen, wird nur dann $P_{mn} \neq 0$ sein, wenn $W_{mn}(\omega_{mn}) \neq 0$, d.h., der Übergang vom Niveau E_n in das Niveau E_m ist nur dann möglich, wenn im Störungsspektrum die Frequenz $\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h}$ enthalten ist. Mit anderen Worten, der Übergang besitzt *Resonanzcharakter*. Die Situation ist also die gleiche, als wäre das Quantensystem eine Gesamtheit von Oszillatoren mit Eigenfrequenzen, die den BOHRschen Frequenzen ω_{mn} gleich sind. Bei Auftreten einer zeitlich veränderlichen äußeren Einwirkung werden nur solche Oszillatoren angeregt, deren Frequenzen mit denen in der äußeren Einwirkung vorhandenen übereinstimmen. Wir werden weiter unten wichtige Anwendungen der Formel (84, 7) auf Probleme der Optik anführen.

Die Formel (84, 7) wurde für Übergänge innerhalb eines diskreten Spektrums abgeleitet. Für Übergänge im kontinuierlichen Spektrum muß sie etwas modifiziert werden. Um diesen Fall zu untersuchen, nehmen wir an, daß das System beide Arten von Spektren besitzt (wie das z. B. beim Spektrum von Atomen der Fall ist).

Die Zustände des kontinuierlichen Spektrums sind durch kontinuierliche Parameter gekennzeichnet. Wir wollen sie mit α, β, γ bezeichnen. (Als solche Parameter können z.B. die drei Impulskomponenten p_x, p_y, p_z des Teilchens dienen.) Vorläufig schreiben wir nur einen dieser Parameter auf und bezeichnen ihn mit α. Die Energie wird eine Funktion $E = E(\alpha)$ dieser Parameter sein. Die zugehörige Wellenfunktion ist $\psi_\alpha(x)$. Dann tritt in (83, 2) neben der Summe der Zustände des diskreten Spektrums noch das Integral des kontinuierlichen Spektrums (ein Integral über α) auf:

$$\psi(x, t) = \sum_k c_k(t)\, \psi_k(x)\, e^{-i\frac{E_k}{h}t} + \int c_\alpha(t)\, \psi_\alpha(x)\, e^{-i\frac{E(\alpha)}{h}t}\, d\alpha. \qquad (84, 8)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Funktionen $\psi_\alpha(x)$ auf $\delta(\alpha - \alpha')$ normiert sind, wiederholen wir die Rechenoperationen, die von (83, 1) zu (83, 8) führten, und finden

$$c_\alpha^{(1)}(t) = \frac{1}{ih} \int_0^t W_{\alpha n}(\tau)\, e^{i\frac{E(\alpha) - E_n}{h}\tau}\, d\tau, \qquad (84, 9)$$

wenn das System sich ursprünglich im Zustand E_n befand, wobei

$$W_{\alpha n}(t) = \int \psi_\alpha^*(x) \cdot W(x, t)\, \psi_n(x)\, dx. \qquad (84, 10)$$

Die weiteren Berechnungen hängen von den Voraussetzungen über die Zeitabhängigkeit von $W(x, t)$ ab. Wir nehmen an, sie wäre monochromatisch (bei Übergängen im diskreten Spektrum muß der nichtmonochromatische Teil der wirklichen Störungen berücksichtigt werden, bei Übergängen zum kontinuierlichen Spektrum ist das nicht unbedingt erforderlich. Die wirkliche Störung kann als monochromatisch angenommen werden). Wir nehmen also an, daß

$$W(x, t) = W(x)\, e^{i\omega t} + W^*(x)\, e^{-i\omega t}. \qquad (84, 11)$$

Dann ist
$$W_{\alpha n}(t) = W_{\alpha n} e^{i\omega t} + W^*_{\alpha n} e^{-i\omega t}, \tag{84, 12}$$
wo $W_{\alpha n}$ und $W^*_{\alpha n}$ die Matrixelemente der FOURIERkomponenten von $W(x, t)$ sind. Setzen wir (84, 12) in (84, 9) ein und integrieren über die Zeit, so finden wir
$$c_\alpha^{(1)} = \frac{1}{ih} W_{\alpha n} \frac{e^{\frac{i}{h}[E(\alpha) - E_n + h\omega]t} - 1}{\frac{i}{h}[E(\alpha) - E_n + h\omega]} + \frac{1}{ih} W^*_{\alpha n} \frac{e^{\frac{i}{h}[E(\alpha) - E_n - h\omega]t} - 1}{\frac{i}{h}[E(\alpha) - E_n - h\omega]}.$$

Da $\omega > 0$, $E(\alpha) > 0$, $E_n < 0$, so ist das erste Glied klein und das zweite groß für $E(\alpha) = E_n + h\omega$. Wir beschränken uns daher auf das zweite Glied und erhalten für die Wahrscheinlichkeit des Übergangs von E_n ins Intervall $\alpha, \alpha + d\alpha$ zum Zeitpunkt t
$$|c_\alpha|^2 d\alpha = |W_{\alpha n}|^2 \left| \frac{e^{\frac{i}{h}[E(\alpha) - E_n - h\omega]t} - 1}{\frac{i}{h}[E(\alpha) - E_n - h\omega]} \right|^2. \tag{84, 13}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit von E_n in $\alpha, \alpha + d\alpha$ je Sekunde ist
$$P_{\alpha n} d\alpha = \frac{d|c_\alpha|^2}{dt} d\alpha = 2 |W_{\alpha n}|^2 \cdot \frac{\sin\left\{\frac{[E(\alpha) - E_n - h\omega]t}{h}\right\}}{E(\alpha) - E_n - h\omega} d\alpha. \tag{84, 14}$$

Der letzte Faktor in (84, 14) unterscheidet sich für große t von der δ-Funktion nur durch den Faktor π. Daher läßt sich die Wahrscheinlichkeit $P_{\alpha n} d\alpha$ auch wie folgt schreiben:
$$P_n(\alpha)\, d\alpha = \frac{2\pi}{h} |W_{\alpha n}|^2 \delta(E(\alpha) - E_n - h\omega)\, d\alpha. \tag{84, 15}$$

Ist der Zustand des kontinuierlichen Spektrums durch mehrere Parameter α, β, γ charakterisiert, so erhält man in ähnlicher Weise für die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Zustand E_n in den Bereich $\alpha, \alpha + d\alpha$; $\beta, \beta + d\beta$; $\gamma, \gamma + d\gamma$ je Sekunde
$$P_n(\alpha, \beta, \gamma)\, d\alpha\, d\beta\, d\gamma = \frac{2\pi}{h} |W_{\alpha\beta\gamma, n}|^2 \delta[E(\alpha, \beta, \gamma) - E_n - h\omega]\, d\alpha\, d\beta\, d\gamma. \tag{84, 16}$$

Ebenso leicht erhält man die Übergangswahrscheinlichkeiten im kontinuierlichen Spektrum. Nehmen wir den Ausgangszustand $\psi_{\alpha_0\beta_0\gamma_0}$ (d.h. $c_{\alpha\beta\gamma}(0) = \delta(\alpha - \alpha_0) \cdot \delta(\beta - \beta_0) \cdot \delta(\gamma - \gamma_0)$), so erhalten wir auf analogem Wege für die Übergangswahrscheinlichkeit pro Sekunde aus $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ in das Intervall $\alpha, \alpha + d\alpha$; $\beta, \beta + d\beta$; $\gamma, \gamma + d\gamma$
$$\left.\begin{aligned} &P_{\alpha_0\beta_0\gamma_0}(\alpha, \beta, \gamma)\, d\alpha\, d\beta\, d\gamma \\ &= \frac{2\pi}{h} |W_{\alpha\beta\gamma, \alpha_0\beta_0\gamma_0}|^2 \delta[E(\alpha, \beta, \gamma) - E(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0) - h\omega]\, d\alpha\, d\beta\, d\gamma. \end{aligned}\right\} \tag{84, 17}$$

Auch diese Formeln weisen auf den Resonanzcharakter des Übergangs hin, da die gefundenen Wahrscheinlichkeiten nur für Übergänge von Null verschieden sind, bei denen

$$h\,\omega = E(\alpha, \beta, \gamma) - E_n = h\,\omega_{\alpha\beta\gamma,\,n} \tag{84, 18}$$

oder

$$h\,\omega = E(\alpha, \beta, \gamma) - E(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0) = h\,\omega_{\alpha\beta\gamma,\,\alpha_0\beta_0\gamma_0} \tag{84, 18'}$$

ist, d.h., *die Frequenz der äußeren Einwirkung ist gleich der* BOHR*schen Frequenz für den möglichen Übergang.*

An der Resonanzstelle werden die berechneten Wahrscheinlichkeiten unendlich. In der Nähe dieses Punktes sind sie aber Null.[1]) Die Übergangswahrscheinlichkeit wird also in jedem beliebigen Energieintervall, das einen Resonanzpunkt enthält, endlich. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur an Stelle der den Zustand des kontinuierlichen Spektrums numerierenden Parameter α, β, γ irgendwelche neue Parameter zu wählen, zu denen auch die Energie gehört. Diese Parameter mögen E, a, b sein. Sie sind Funktionen von α, β, γ. Wir haben daher

$$d\alpha\, d\beta\, d\gamma = \varrho(E, a, b)\, dE\, da\, db. \tag{84, 19}$$

$\varrho(E, a, b)$ heißt die *Zustandsdichte* im Intervall der Energie E, von a und von b. Setzt man diesen Wert von $d\alpha\, d\beta\, d\gamma$ in den Ausdruck für die Wahrscheinlichkeiten (84, 16) oder (84, 17) ein und integriert über E, so erhält man Null, wenn das Integrationsintervall keinen Resonanzpunkt, und einen endlichen Wert, wenn es einen Resonanzpunkt enthält. Aus (84, 16) und (84, 17) erhalten wir

$$P_n(E, a, b)\, da\, db = \frac{2\pi}{h}\, |W_{Eabn}|^2\, \varrho(E, a, b)\, da\, db, \tag{84, 20}$$

$$P_{\alpha_0\beta_0\gamma_0}(E, a, b)\, da\, db = \frac{2\pi}{h}\, |W_{Eab,\,\alpha_0\beta_0\gamma_0}|^2\, \varrho(E, a, b)\, da\, db, \tag{84, 21}$$

wobei hier unter E der Wert zu verstehen ist, der sich aus den Resonanzbedingungen (84, 18) bzw. (84, 18′) ergibt.

Werden im besonderen die drei Impulskomponenten p_x, p_y, p_z des Teilchens als Parameter α, β, γ genommen, so ist es zweckmäßig, für den Impuls des Endzustands Polarkoordinaten p, ϑ, φ einzuführen. Wir haben dann

$$dp_x\, dp_y\, dp_z = p^2 dp\, d\Omega, \quad d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi. \tag{84, 22}$$

Die Energie des Teilchens ist

$$E = \frac{p^2}{2\mu}, \quad \text{so daß} \quad p^2 dp = p^2 \cdot \left(\frac{dp}{dE}\right) \cdot dE = \mu p\, dE.$$

---

[1]) Das ist nicht ganz genau, da wir es nach (84, 14) nur mit einer Annäherung an die δ-Funktion und nicht mit der δ-Funktion selbst zu tun haben. Vgl. § 112.

Setzen wir das in die Gleichung (84, 22) ein, so finden wir nach Vergleich mit (84, 19)

$$\varrho(E, \vartheta, \varphi) = \varrho(E) \sin\vartheta, \quad \varrho(E) = \mu p = \frac{1}{2}(2\mu)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}. \qquad (84, 23)$$

Wenn wir das in (84, 20) und (84, 21) einsetzen, so erhalten wir weiter

$$P_n(E, \vartheta, \varphi)\, d\Omega = \frac{2\pi}{h} \,|\, W_{E\vartheta\varphi n}|^2\, \varrho(E)\, d\Omega, \qquad (84, 24)$$

$$P_{\alpha_0\beta_0\gamma_0}(E, \vartheta, \varphi)\, d\Omega = \frac{2\pi}{h} \,|W_{E\vartheta\varphi,\, \alpha_0\beta_0\gamma_0}|^2\, \varrho(E)\, d\Omega. \qquad (84, 25)$$

Diese Formeln geben die Übergangswahrscheinlichkeit pro Sekunde aus dem Zustand n oder $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ in den Zustand mit der Energie E an, wobei der Teilchenimpuls in den Raumwinkel $d\Omega$ fällt

§ 85. Übergänge unter dem Einfluß einer zeitunabhängigen Störung

Hängt die Störung nicht von der Zeit ab, so können wir die stationären Lösungen $\psi(x)\, e^{-\frac{iE_n t}{h}}$ der SCHRÖDINGERgleichung suchen und die Aufgabe somit auf die Lösung der Gleichung

$$H^0\psi(x) + W(x)\,\psi(x) = E\psi(x)$$

zurückführen, die durch genäherte Lösungsmethoden bereits untersucht wurde. Doch kann die Frage auch im Sinne von quantenmechanischen Übergängen gestellt werden. Beide Fragestellungen führen zu denselben Ergebnissen.[1])

Um die Übergangswahrscheinlichkeit unter dem Einfluß einer zeitunabhängigen Störung zu erhalten, genügt es, in den Formeln (84, 16) und (84, 17) $\omega = 0$ zu setzen. Dann nehmen die Bedingungen (84, 18) und (84, 18′) folgende Form an:

$$E(\alpha, \beta, \gamma) = E_n \quad \text{oder} \quad E(\alpha, \beta, \gamma) = E(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0), \qquad (85, 1)$$

d. h., Übergänge sind nur ohne Energieänderung möglich. Das folgt aus der allgemeinen Theorie, da im vorliegenden Fall die Energie eine Bewegungskonstante ist. Folglich können Übergänge unter dem Einfluß zeitunabhängiger Störungen nur derart sein, daß Energieaustausch zwischen den Teilen des Systems oder auch Veränderungen anderer mechanischer Größen (z. B. der Impulsrichtung des Teilchens) eintreten.

---

[1]) Vgl. § 112, in dem der Zusammenstoß nach der Methode der Übergänge untersucht wird, mit § 78, in dem die gleiche Aufgabe durch die Methode stationärer Zustände gelöst wird.

Zum kontinuierlichen Spektrum erhält man die Formel für die Übergangswahrscheinlichkeit je Sekunde aus dem Zustand $E(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$ in den Zustand $E_0, a, a + da, b, b + db$ unmittelbar aus (84, 21):

$$P_{\alpha_0 \beta_0 \gamma_0}(E_0, a, b)\, da\, db = \frac{2\pi}{h} \left| W_{E_0 ab, \alpha_0, \beta_0, \gamma_0} \right|^2 \varrho(E_0, a, b)\, da\, db. \tag{85, 2}$$

Setzt man an Stelle von α, β, γ die Impulse, dann ist

$$P_{p_x^0 p_y^0 p_z^0}(E_0, \vartheta, \varphi)\, d\Omega = \frac{2\pi}{h} \left| W_{E_0, \vartheta, \varphi, p_x^0, p_y^0, p_z^0} \right|^2 \varrho(E_0)\, d\Omega. \tag{85, 3}$$

Diese Formeln stimmen der Form nach mit (84, 21) und (84, 25) überein und unterscheiden sich von ihnen nur durch die Resonanzbedingung (85,1), die den *Energiesatz* zum Ausdruck bringt.

Wir bemerken, daß es im Falle einer zeitunabhängigen Störung nicht viel Sinn hat, nur Übergänge zwischen diskreten Zuständen zu untersuchen, da die Bedingung für die Gleichheit der Energien im Anfangs- und Endzustand in diesem Falle nur in Ausnahmefällen erfüllt werden kann.

XV. Die Emission, Absorption und Streuung von Licht an atomaren Systemen

§ 86. Einleitende Bemerkungen

Die mit den Problemen der Wechselwirkung zwischen Licht und Partikeln verknüpften Fragen können nicht unmittelbar mit den Methoden der Quantenmechanik untersucht werden. Wir benötigen hierfür zusätzliche Prinzipien, die die Gesetze der Erzeugung und Vernichtung von elektrischen Feldern erfassen. Wir können jedoch mit Hilfe der halbphänomenologischen Strahlungstheorie EINSTEINS, die sich auf die Erhaltungssätze für Energie und Impuls bei der Wechselwirkung zwischen Quantensystemen und elektromagnetischem Strahlungsfeld stützt, recht brauchbare Ergebnisse erhalten.

Das Verhalten eines quantenmechanischen Systems in einem gegebenen elektromagnetischen Felde gehört durchaus in den Kreis mechanischer Aufgaben. Wir können daher unter Benutzung der Theorie der quantenmechanischen Übergänge die Wahrscheinlichkeit dafür berechnen, daß ein Atom unter dem Einfluß von einfallendem Licht in einen angeregten Zustand oder, umgekehrt, aus einem höher angeregten in einen tieferen übergehen wird. Im ersten Fall wird sich die Energie des Atoms um die Größe $E_m - E_n$ erhöhen, wenn E_n die Energie des Ausgangszustands und E_m die des angeregten ist, im andern Falle sich um die gleiche Größe verringern.

Wir wollen zunächst den ersten Vorgang untersuchen.

Nehmen wir an, daß die Anregungsenergie $E_m - E_n$ des Atoms dem elektromagnetischen Feld entnommen ist, so identifizieren wir dadurch die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs des Atoms vom Zustand E_n in den Zustand E_m mit der Wahrscheinlichkeit für die Absorption von Lichtenergie vom Betrage $E_m - E_n$, d.h. gerade mit jener Größe, der wir in EINSTEINS Theorie begegnen (Wahrscheinlichkeit für die Absorption eines Lichtquants). Damit diese Identifizierung möglich ist (der Quantenmechanik nicht widerspricht), darf dieser Übergang des Atoms von E_n nach E_m nur in dem Falle möglich sein, in dem die Differenz $E_m - E_n$ gleich der Energie des aufgenommenen bzw. des abgegebenen Lichtquants $\hbar\omega$ ist, d.h., es muß die BOHRsche Frequenzbedingung eingehalten werden:

$$\hbar\omega = E_m - E_n. \qquad (86, 1)$$

Wir wissen aus der Theorie der Quantenübergänge, daß diese Gleichung tatsächlich gilt, da der Übergang $E_n \to E_m$ nur möglich ist, wenn in der Spektralzerlegung des äußeren Feldes die Frequenz $\omega = \frac{E_m - E_n}{h} = \omega_{mn}$ vorkommt. In unserem Falle muß also das Spektrum des einfallenden Lichtes diese Frequenz enthalten, oder, mit anderen Worten, es müssen Lichtquanten mit der Energie

$$\varepsilon = h\,\omega = E_m - E_n \tag{86, 2}$$

vorhanden sein. Weiterhin wissen wir, daß der Übergang $E_n \to E_m$ nur von jenem Teil der Störung induziert wird, der die Frequenz ω_{mn} in der harmonischen Analyse enthält. Stellen wir uns also vor, das einfallende Licht sei nach monochromatischen Wellen zerlegt, dann erfolgt der Übergang $E_n \to E_m$ auf Kosten der Welle, die die Frequenz ω_{mn} entsprechend der Energie $\varepsilon = h\,\omega_{mn}$ der Lichtquanten besitzt. Der Übergang eines Atoms aus dem angeregten Zustand E_m in den nicht angeregten E_n unter dem Einfluß von Licht muß, wenn man den Energiesatz anwendet, als Emission eines Lichtquants $\varepsilon = E_m - E_n$ aufgefaßt werden. Auch diese Übergangswahrscheinlichkeit können wir berechnen. Sie wird mit der Wahrscheinlichkeit der induzierten Emission in EINSTEINS Theorie (Wahrscheinlichkeit der Emission unter dem Einfluß eines Feldes) übereinstimmen.

Wir können aber im Rahmen der Quantenmechanik nicht den dritten Vorgang, *die spontane Emission des Atoms*, untersuchen, die auch ohne äußere Einwirkung, d.h. also ohne einfallendes Licht vor sich geht. Befindet sich ein Atom im angeregten Zustand, so behauptet die Quantenmechanik, daß es sich bei fehlender äußerer Einwirkung beliebig lange in diesem Zustand befinden wird. Die Zustände mit einer bestimmten Energie sind, wie wir wissen (§ 30), stationär, denn die Energie ist eine Konstante der Bewegung. Der Versuch beweist aber, daß ein Atom von selbst in den Grundzustand unter Lichtemission überzugehen vermag.

Dieser Widerspruch ist zu verstehen. Wir untersuchen von Anbeginn an ein rein mechanisches Problem, die Bewegung eines Elektrons in einem gegebenen äußeren Feld (z.B. im elektrostatischen Kernfeld), und berücksichtigen dabei nicht das elektromagnetische Feld, das von dem sich bewegenden Elektron erzeugt wird und auch auf das Elektron selbst zurückwirkt. Kurz gesagt, wir ignorieren die Rückwirkung, die das elektromagnetische Feld des Elektrons auf das Elektron selbst hat.

Eine ähnliche Lage treffen wir auch in der klassischen Mechanik an. Fragen wir z.B. nach der Bewegung eines geladenen Teilchens unter dem Einfluß einer quasielastischen Kraft, so finden wir, daß das Teilchen seine Anfangsenergie E auch ferner beibehält. Berücksichtigen wir jedoch, daß das geladene bewegte Teilchen ein elektromagnetisches Feld erzeugt, das auf dieses einwirkt, dann stellen wir fest, daß das Teilchen in Wirklichkeit seine Energie verlieren, d.h. Licht emittieren wird. Die klassische Theorie gibt[1]) folgende

[1]) Siehe [56].

Formel für die Energie $\frac{dE}{dt}$, die je Sekunde von einem Teilchen ausgestrahlt wird, das harmonisch mit der Frequenz ω_0 schwingt und das elektrische Moment $\mathfrak{D}_{kl}$ besitzt:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{2\,\omega_0^4}{3\,c^3}\,\overline{(\mathfrak{D}_{kl})^2}\,, \tag{86, 3}$$

wo $\overline{(\mathfrak{D}_{kl})^2}$ das Zeitmittel von $(\mathfrak{D}_{kl})^2$ bedeutet. Die Rückwirkung dieser Strahlung bremst das Teilchen ab, so daß es allmählich zum Stillstand kommt.

Diese Aufgabe der Emission unter Berücksichtigung ihrer Rückwirkung fällt ihrem Wesen nach aus dem Rahmen der Quantenmechanik heraus. Sie betrifft die Quanten-Elektrodynamik. Wir haben nicht die Absicht, in diesem Buch die Quanten-Elektrodynamik zu behandeln, die noch weit von einer vollständigen Lösung entfernt ist.[1]) Wir umgehen dies und postulieren in Übereinstimmung mit EINSTEINS Theorie, daß eine solche spontane Emission existiert.

Da wir auf Grund der Quantenmechanik die Möglichkeit haben, die Wahrscheinlichkeit einer Lichtabsorption zu berechnen, können wir, gestützt auf das durch EINSTEINS Theorie gegebene universelle Verhältnis (5, 11) zwischen den Wahrscheinlichkeiten der Absorption und der spontanen Emission, auch die letztere Größe berechnen. Diese Aufgabe wollen wir nun lösen.

§ 87. Die Absorption und Emission von Licht

Um die Aufgabe der Absorption oder Emission von Licht entsprechend dem im vorigen Paragraphen Gesagten zu lösen, müssen wirdie Wahrscheinlichkeit für den Übergang des Atoms von einem Energieniveau in ein anderes unter der Einwirkung von Licht berechnen. Dazu müssen wir vor allem die Wechselwirkung zwischen dem Leucht-Elektron des Atoms und der Lichtwelle definieren.

Nehmen wir an, wir hätten es mit polarisiertem Licht zu tun, dessen elektrischer Vektor gleich $\mathfrak{E}(x, t)$ ist. Außer dem elektrischen Feld besteht noch ein magnetisches $\mathfrak{H}(x, t)$, dessen Einwirkung auf das Elektron im Vergleich zum elektrischen Feld vernachlässigt werden kann.[2]) Die Wirkung des elek-

---

[1]) Siehe [16, 30].

[2]) Die auf das Elektron vom Magnetfelde ausgeübte Kraft ist die LORENTZ-Kraft

$$\mathfrak{F} = \frac{e}{c}\cdot \mathfrak{v}\times\mathfrak{H},$$

wo $\mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit des Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit ist. Die aus dem elektrischen Feld resultierende Kraft ist gleich $e\mathfrak{E}$. In der Lichtwelle sind $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ gleich, die Wirkung des Magnetfeldes daher das $\frac{v}{c}$-fache. Die Geschwindigkeit des Elektrons beträgt im Atom nur $\frac{1}{100}$ der Lichtgeschwindigkeit, daher ist auch die magnetische Wirkung nur $\frac{1}{100}$ der elektrischen.

trischen Feldes hängt wesentlich davon ab, ob sich das elektrische Feld $\mathfrak{E}(x, t)$ im Bereich des Atoms merklich ändert oder nicht. Das Kriterium, nach dem diese zwei Fälle unterschieden werden können, ist leicht anzugeben. Das einfallende Licht möge monochromatisch (oder nahezu monochromatisch) sein und die Wellenlänge λ besitzen. Dann gilt

$$\mathfrak{E}(x, t) = \mathfrak{E}_0 \cos\left(\omega_0 t - \frac{2\pi x}{\lambda}\right) \tag{87, 1}$$

$\left(\text{hier ist } \omega_0 = \frac{2\pi c}{\lambda}\right)$. Selbstverständlich interessiert uns nicht das Feld in seiner ganzen Ausdehnung, sondern nur innerhalb des Atoms. Die Größe des Atoms sei bestimmt durch a.[1]) Den Koordinatenursprung legen wir in den Atommittelpunkt. Dann ändert sich die Wellenphase $\frac{2\pi x}{\lambda}$ im Bereich des Atoms größenordnungsmäßig um $\pm\frac{2\pi a}{\lambda}$. Wenn die Ausdehnung des Atoms wesentlich kleiner ist als die Wellenlänge des einfallenden Lichts, so kann die Phasenänderung innerhalb des Atoms vernachlässigt werden, da das Feld innerhalb des Atoms in jedem Zeitpunkt durch den Ausdruck

$$\mathfrak{E}(x, t) = \mathfrak{E}_0 \cos(\omega_0 t) \tag{87, 1'}$$

beschrieben werden kann und folglich in allen Raumpunkten innerhalb des Atoms gleich ist.

Die Bedingung dafür, daß die Wellenlänge groß gegen die Ausdehnung des Atoms sei, wird innerhalb sehr weiter Grenzen praktisch erfüllt sein. Es genügt, daß $\lambda \gg 10^{-8}$ cm ($a \approx 10^{-8}$ cm) ist. Das ultraviolette und das sichtbare Licht besitzen Wellenlängen, die tausendmal größer als 10^{-8} cm sind, so daß für solches Licht die Bedingungen weitgehend erfüllt sind. Anders steht es bei RÖNTGENstrahlen, da in diesem Bereich die Wellenlänge bei weitem nicht immer die Größe des Atoms übersteigt.[2]) In diesem Falle ist die Frage der Wirkung solcher Strahlen viel komplizierter.

Wir beginnen mit der Untersuchung des ersten Falles, in dem die Wellenlänge viel größer als der Atomdurchmesser ist. Dabei werden wir uns von der Teilvoraussetzung des monochromatischen Lichtes befreien und alle im Spektrum vorkommenden Wellenlängen als groß gegen die Atomausmessungen annehmen. Innerhalb des Atoms wirkt dann ein elektromagnetisches Strahlungsfeld, das im ganzen Bereich des Atoms bis auf seine Abhängigkeit von der Zeit konstant ist. Wir bezeichnen es mit

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}(t). \tag{87, 2}$$

---

[1]) a ist der Radius des Bereichs, in dem die Wellenfunktionen merklich von Null verschieden sind.

[2]) Oft interessiert die Wirkung der RÖNTGENstrahlen auf die inneren Elektronen (in der K-Schale). Die Ausdehnung der K-Schale ist für Elemente mit hoher Atomnummer bedeutend geringer als die der von den Außenelektronen gebildeten Hülle. Dadurch kann der Wellenlängenbereich erweitert werden, innerhalb dessen die Phasenänderung des Feldes vernachlässigt werden darf.

Unter diesen Voraussetzungen ist es leicht, die Art der Wechselwirkung zwischen Elektron und dem elektrischen Vektor der Lichtwelle (87, 2) zu bestimmen, ohne auf die allgemeine HAMILTONfunktion für das Elektron in einem äußeren elektromagnetischen Feld zurückgreifen zu müssen. Das Feld (87, 2) leitet sich vom skalaren Potential $\varphi(\mathfrak{r}, t) = -\mathfrak{E}\mathfrak{r} = -(E_x x + E_y y + E_z z)$ ab, so daß die potentielle Energie eines im Punkt $\mathfrak{r}$ befindlichen Elektrons in diesem Feld

$$V(\mathfrak{r}, t) = -e\varphi = +e\mathfrak{E}\mathfrak{r} = -\mathfrak{E}\mathfrak{D} \tag{87,3}$$

wird, wo $\mathfrak{D} = -e\mathfrak{r}$ das elektrische Moment des Elektrons ist, wenn $\mathfrak{r}$ den vom Kern zum Elektron gezogenen Radiusvektor darstellt.[1] Führen wir noch den Einheitsvektor $\mathfrak{e}$ parallel zur Feldrichtung ein, $\mathfrak{E}(t) = \mathfrak{e} \cdot E(t)$, dann können wir (87, 3) in folgender Form schreiben:

$$V(\mathfrak{r}, t) = -E(t)\, \mathfrak{e}\mathfrak{D}. \tag{87, 4}$$

Bezeichnen wir mit H^0 den Operator der Gesamtenergie des Elektrons, so erhalten wir folgende SCHRÖDINGERgleichung für die Wellenfunktion $\psi(\mathfrak{r}, t)$:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H^0\psi + V(\mathfrak{r}, t)\, \psi. \tag{87, 5}$$

Die Größe $V(\mathfrak{r}, t)$ werden wir als Störung betrachten, was für alle praktisch erreichbaren Lichtintensitäten erlaubt ist.[2]

Wir wollen nun die Übergangswahrscheinlichkeit des Atoms unter dem Einfluß des Lichtes vom Energieniveau $E_n(\psi = \psi_n)$ zum Energieniveau $E_m(\psi = \psi_m)$ berechnen. Um die Theorie der quantenmechanischen Übergänge, wie sie in § 84 dargestellt wurde, hier anwenden zu können, setzen wir voraus, daß der Lichtstrom im Zeitpunkt $t = 0$ zu wirken begann und im Zeitpunkt $t = T$ unterbrochen wurde. Ist T bedeutend größer als die Schwingungsperiode der Lichtwellen, so wirkt ein solches Ein- und Ausschalten nicht auf die spektrale Zusammensetzung des Lichtes ein.

Nach (84, 7) ist die Übergangswahrscheinlichkeit P_{mn} aus dem Zustand E_n in den Zustand E_m im Zeitpunkt t, der gleich oder größer als T ist, durch die Formel

$$P_{mn} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |V_{mn}(\omega_{mn})|^2 \tag{87, 6}$$

gegeben, wo $V_{mn}(\omega_{mn})$ der FOURIERkoeffizient bezüglich der Frequenz ω_{mn} für das Matrixelement der Störungsenergie $V(\mathfrak{r}, t)$ ist. Nach (87, 4) haben wir

$$V_{mn}(t) = \int \psi_m^* \cdot V(\mathfrak{r}, t)\, \psi_n d\tau = -E(t) \int \psi_m^* \mathfrak{e}\mathfrak{D}\psi_n d\tau = -E(t)\, \mathfrak{e}\mathfrak{D}_{mn}, \tag{87, 7}$$

[1]) Die Richtung des elektrischen Momentes wird von der negativen zur positiven Ladung gezählt, der Vektor $\mathfrak{r}$ ist aber entgegengesetzt gerichtet (vom positiven Kern zum negativen Elektron).

[2]) Die elektrische Feldstärke des Sonnenlichts beträgt etwa 0,02 CGS-Einheiten, während das Atomfeld $\mathfrak{E}$ gleich $\frac{e}{a^2} \approx 10^7$ CGS-Einheiten ist.

wo $\mathfrak{D}_{mn}$ das Matrixelement für den Vektor des elektrischen Momentes ist, mit den Komponenten

$$\left.\begin{aligned} D^x_{mn} &= -e\int \psi^*_m x\,\psi_n\,d\tau\,, \\ D^y_{mn} &= -e\int \psi^*_m y\,\psi_n\,d\tau\,, \\ D^z_{mn} &= -e\int \psi^*_m z\,\psi_n\,d\tau\,. \end{aligned}\right\} \qquad (87,\,8)$$

Aus (87, 7) folgt, daß die FOURIERkomponente von $V_{mn}(t)$ gleich der FOURIERkomponente von $E(t)$, multipliziert mit $-e\mathfrak{D}_{mn}$, ist (da $\mathfrak{D}_{mn}$ nicht von der Zeit abhängt). Wir erhalten daher

$$V_{mn}(\omega_{mn}) = -E(\omega_{mn})\cdot e\mathfrak{D}_{mn}, \qquad (87,\,9)$$

wo mit $E(\omega_{mn})$ die FOURIERkomponente von $E(t)$ bezeichnet ist, die zur Frequenz ω_{mn} gehört, d.h. die Größe

$$E(\omega_{mn}) = \frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} E(t)\,e^{-i\omega_{mn}t}\,dt = \frac{1}{2\pi}\int\limits_{0}^{T} E(t)\,e^{-i\omega_{mn}t}\,dt. \qquad (87,\,10)$$

Daher ist nach (87, 6) die Wahrscheinlichkeit für den Übergang von E_n nach E_m

$$P_{mn} = \frac{4\pi^2}{h^2}\,|E(\omega_{mn})|^2\cdot|e\mathfrak{D}_{mn}|^2. \qquad (87,\,11)$$

Wir können das Quadrat $|E(\omega_{mn})|^2$ der FOURIERkomponente des elektrischen Feldes durch die während der Zeit T hindurchgeströmte Energie ausdrücken. Die elektromagnetische Energiedichte beträgt $\frac{\mathfrak{E}^2(t)}{4\pi}$ (der Nenner ist 4π und nicht 8π, da außerdem noch eine der elektrischen gleiche magnetische Energie vorhanden ist). Der Energiestrom ist $\frac{c\,\mathfrak{E}^2(t)}{4\pi.}$ (c ist, wie immer, die Lichtgeschwindigkeit). Daher ist die gesamte durch die Flächeneinheit geflossene Energie

$$E = \frac{c}{4\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\mathfrak{E}^2(t)\,dt = \frac{c}{4\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}dt\int\limits_{-\infty}^{+\infty}E(\omega)\,e^{+i\omega t}\,d\omega\int\limits_{-\infty}^{+\infty}E^*(\omega')\,e^{-i\omega' t}d\omega'. \qquad (87,\,12)$$

Integrieren wir zunächst über t und berücksichtigen, daß

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty}e^{i(\omega-\omega')t}\,dt = 2\pi\delta(\omega-\omega'),$$

so finden wir, daß

$$E = \frac{c}{4\pi}\,2\pi\iint\limits_{-\infty}^{+\infty}E(\omega)\,E^*(\omega')\,\delta(\omega-\omega')\,d\omega\,d\omega'$$

$$= \frac{c}{2}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}|E(\omega)|^2\,d\omega = c\int\limits_{0}^{\infty}|E(\omega)|^2\,d\omega$$

[da $E(\omega) = E^*(-\omega)$ wegen des reellen $E(t)$]. Bezeichnen wir mit $\mathrm{E}_\omega\, d\omega$ die im Frequenzintervall $d\omega$ durchfließende Energie, dann ist

$$\mathrm{E} = \int_0^\infty \mathrm{E}_\omega\, d\omega .$$

Durch Vergleich mit der vorhergehenden Formel zeigt sich, daß

$$\mathrm{E}_\omega = c\,|E(\omega)|^2 \tag{87, 13}$$

ist. Somit gilt

$$P_{mn} = \frac{4\pi^2}{h^2}\,|\mathfrak{e}\,\mathfrak{D}_{mn}|^2\,\frac{\mathrm{E}_{\omega_{mn}}}{c} . \tag{87, 14}$$

Die durchgeflossene Energie E_ω ist gleich der Dichte der Strahlungsenergie $\varrho(\omega)$ pro Frequenzintervall, multipliziert mit der Lichtgeschwindigkeit und der Zeit T des Energiedurchflusses, d. h.

$$\mathrm{E}_\omega = \varrho(\omega)\, c\, T . \tag{87, 15}$$

Auf Grund von (87, 14) und (87, 15) können wir die Wahrscheinlichkeit des Übergangs p_{mn} vom Zustand E_n in E_m in der Zeiteinheit berechnen. Dazu müssen wir P_{mn} durch die Zeit dividieren, während welcher die Lichteinwirkung erfolgt, d. h. durch T:

$$p_{mn} = \frac{P_{mn}}{T} .$$

Mit Hilfe von (87, 15) finden wir, daß die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit

$$p_{mn} = \frac{4\pi^2}{h^2}\,|\mathfrak{e}\,\mathfrak{D}_{mn}|^2\,\varrho(\omega_{mn}) \tag{87, 16}$$

ist. Bezeichnen wir noch den Winkel zwischen dem Vektor des elektrischen Moments $\mathfrak{D}_{mn}$ und der Polarisationsrichtung $\mathfrak{e}$ des Lichtfeldes mit Θ_{mn}, dann erhalten wir als endgültige Formel für p_{mn}:

$$p_{mn} = \frac{4\pi^2}{h^2}\,|\mathfrak{D}_{mn}|^2 \cos^2\Theta_{mn}\,\varrho(\omega_{mn}) . \tag{87, 16'}$$

Wir sehen aus dieser Formel, daß es für die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit *genügt, die Matrix des elektrischen Moments $\mathfrak{D}_{mn}$ zu kennen, die die Eigenschaften des untersuchten Atomsystems völlig bestimmt.* Auf diesen wichtigen Umstand kommen wir später noch zurück. Jetzt stellen wir die Beziehung zwischen der von uns berechneten Wahrscheinlichkeit p_{mn} und den EINSTEINschen Koeffizienten her, die im § 5 behandelt wurden.

§ 88. Die Emissions- und Absorptionskoeffizienten

Nach der EINSTEINschen Theorie ist die Wahrscheinlichkeit für die Absorption eines Lichtquants $h\,\omega$ ($h\,\omega = E_m - E_n$), das die Polarisation α besitzt und sich im Raumwinkel $d\Omega$ fortpflanzt, je Sekunde [s. (5, 2)]

$$d\,W_a = b^m_{n\,\alpha}\varrho_\alpha(\omega,\,\Omega)\,d\Omega. \tag{88, 1}$$

Wir dagegen erhielten die Wahrscheinlichkeit $p_{m\,n}$ unter der Annahme, daß es sich um eine ebene Welle mit bestimmter Fortpflanzungsrichtung handelte. Dementsprechend gab unsere Wahrscheinlichkeitsformel nur die Spektralverteilung, nicht aber die Verteilung nach den Winkeln. Der allgemeine Zusammenhang zwischen $\varrho_\alpha(\omega)$ und $\varrho_\alpha(\omega,\,\Omega)$ lautet

$$\varrho_\alpha(\omega) = \int \varrho_\alpha(\omega,\,\Omega)\,d\Omega. \tag{88, 2}$$

Da $\varrho_\alpha(\omega)$ endlich und $\varrho_\alpha(\omega,\,\Omega)$ in unserem Fall nur für eine eindeutig bestimmte Richtung von Null verschieden ist, muß die Dichte $\varrho_\alpha(\omega,\Omega)$ bezüglich des Winkels Ω den Charakter einer δ-Funktion besitzen:

$$\varrho_\alpha(\omega,\,\Omega) = \varrho_\alpha(\omega)\,\delta(\Omega). \tag{88, 3}$$

Integrieren wir (88, 3) über $d\Omega$ und benutzen (88, 1), so finden wir die Absorptionswahrscheinlichkeit pro Sekunde für eine sich (ohne Auseinanderlaufen der Strahlen) in einer bestimmten Richtung fortpflanzende Welle

$$W_a = b^m_{n\,\alpha}\,\varrho_\alpha(\omega). \tag{88, 4}$$

Auf Grund des Erhaltungssatzes für die Energie muß die Wahrscheinlichkeit für die Absorption des Lichtquants $h\omega_{m\,n}$ gleich sein der Wahrscheinlichkeit für den Übergang des Atoms vom Zustand E_n in E_m, d. h. $W_\alpha = p_{mn}$. Setzen wir (87, 16′) und (88, 4) einander gleich, so finden wir den EINSTEINschen Koeffizienten für die Lichtabsorption:

$$b^m_{n\alpha} = \frac{4\pi^2}{h^2}\,|\mathfrak{D}_{m\,n}|^2\cos^2\Theta_{m\,n}. \tag{88, 5}$$

Wir müssen uns nun genauer über die Bedeutung einer bestimmten Polarisation des Lichtes klar werden. Die Formel für die Übergangswahrscheinlichkeit $p_{m\,n}$ (87, 16) wurde unter der Voraussetzung erhalten, daß das Licht in der Richtung $\mathfrak{e}$ polarisiert ist, die mit der Richtung des elektrischen Moments $\mathfrak{D}_{mn}$ den Winkel Θ_{mn} bildet. In den EINSTEINschen Koeffizienten $b^m_{n\,\alpha}$ dagegen bezeichnet der Index α ($\alpha = 1,\,2$) die Zugehörigkeit zu einer der unabhängig gewählten Polarisationen $\mathfrak{e}_1$ oder $\mathfrak{e}_2$. Wir können ohne jede Einschränkung als die erste Richtung $\mathfrak{e}_1$ ($\alpha = 1$) jene wählen, die senkrecht zum Strahl in der Ebene des Strahls und des Vektors $\mathfrak{D}_{m\,n}$ liegt, als zweite $\mathfrak{e}_2$ ($\alpha = 2$) aber die senkrecht auf dieser Ebene stehende Richtung (s. Abb. 62).

Setzen wir $\mathfrak{e} = \mathfrak{e}_1$, dann erhalten wir

$$\Theta_{m\,n} = \frac{\pi}{2} - \vartheta_{m\,n},$$

wo ϑ_{mn} der Winkel zwischen dem Polarisationsvektor $\mathfrak{D}_{mn}$ und der Fortpflanzungsrichtung der absorbierten Strahlung ist. Wir erhalten dann aus (88, 5)

$$b^{m}_{n1} = \frac{4\pi^2}{h^2} |\mathfrak{D}_{mn}|^2 \sin^2 \vartheta_{mn}. \tag{88, 5'}$$

Setzen wir $\mathfrak{e} = \mathfrak{e}_2$, dann bekommen wir $\Theta_{mn} = \frac{\pi}{2}$, d. h.

$$b^{m}_{n2} = 0. \tag{88, 5''}$$

Unter Verwendung der Formel (5, 11), die das Verhältnis des Koeffizienten der spontanen Emission $a^{n}_{m\alpha}$ zum Koeffizienten der induzierten Emission $b^{n}_{m\alpha} = b^{m}_{n\alpha}$ [s. (5, 7)] bestimmt, können wir die Wahrscheinlichkeit dW'_r für die spontane Emission eines Lichtquants $h\omega = E_m - E_n$ mit der Polarisation α in den Raumwinkel $d\Omega$ in folgender Form schreiben:

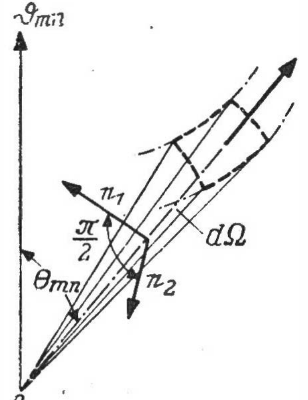


Abb. 62. Die Wahl der unabhängigen Polarisationsrichtungen $(\mathfrak{e}_1, \mathfrak{e}_2)$

$$dW'_r = a^{n}_{m\alpha}\, d\Omega = \frac{h\,\omega^3}{8\pi^3 c^3} b^{n}_{m\alpha}\, d\Omega = \frac{h\,\omega^3}{8\pi^3 c^3} b^{m}_{n\alpha}\, d\Omega, \tag{88, 6}$$

wo $\omega = \frac{E_m - E_n}{h} = \omega_{mn}$. Auf Grund von (88, 5') und (88, 5'') erhalten wir

$$dW'_{r_1} = \frac{\omega^3_{mn}}{2\pi c^3 h} |\mathfrak{D}_{mn}|^2 \sin^2 \vartheta_{mn}\, d\Omega \tag{88, 7}$$

für parallel zu $\mathfrak{e}_1$ polarisiertes und

$$dW'_{r_2} = 0 \tag{88, 7'}$$

für parallel zu $\mathfrak{e}_2$ polarisiertes Licht.

Um die Gesamtwahrscheinlichkeit der spontanen Emission beim Übergang vom Zustand E_m in den Zustand E_n zu erhalten, muß dW'_{r1} über alle Fortpflanzungsrichtungen summiert werden. Wenn wir diese Integration durchführen, erhalten wir

$$W'_{r_1} = \frac{4\,\omega^3_{mn}}{3hc^3} |\mathfrak{D}_{mn}|^2. \tag{88, 8}$$

Sind die Niveaus E_m und E_n entartet, so kann die gleiche Frequenz ω_{mn} bei verschiedenen Übergängen von E_m nach E_n ausgestrahlt werden. Summieren wir (88, 8) über alle diese Übergänge, dann erhalten wir die Gesamtwahrscheinlichkeit für die Strahlung mit der Frequenz ω_{mn} pro Sekunde. Wir bezeichnen sie mit

$$A^{n}_{m} = \frac{4\,\omega^3_{mn}}{3hc^3} \sum |\mathfrak{D}_{mn}|^2. \tag{88, 9}$$

Die Größe A^{n}_{m} wird auch der EINSTEINsche *Koeffizient für die spontane Emission der Frequenz* ω_{mn} genannt. Neben A^{n}_{m} wird noch der entsprechende Koeffizient für die

Absorption der isotropen, nicht polarisierten Strahlung mit der Frequenz ω_{mn} eingeführt:

$$B_n^m = \frac{1}{8\pi f_n} \sum \int_{4\pi} b_{n\alpha}^m \, d\Omega, \tag{88, 10}$$

worin die Summe für beide Polarisationen ($\alpha = 1, 2$) und alle Übergänge von dem Niveau E_n in das Niveau E_m genommen ist. Die Größe f_n bedeutet den Entartungsgrad für das Niveau E_n. Das Integral ist über alle Fortpflanzungsrichtungen des Lichts genommen. Auf ähnliche Weise kann man auch den Koeffizienten B_m^n für die induzierte Emission einführen:

$$B_m^n = \frac{1}{8\pi f_m} \sum \int_{4\pi} b_{m\alpha}^n \, d\Omega, \tag{88, 10'}$$

wo f_m der Entartungsgrad des Niveaus E_m ist. Benutzt man die Eigenschaften von $b_{m\alpha}^n$, $b_{n\alpha}^m$ und $a_{m\alpha}^n$, so kann man leicht beweisen, daß

$$f_m B_m^n = f_n B_n^m, \quad A_m^n = \frac{h\,\omega_{mn}^3}{\pi^2 c^3} B_m^n. \tag{88, 11}$$

Die Größe A_m^n bestimmt die Lebensdauer des Atoms im angeregten Zustand.

Haben wir im Zeitpunkt t insgesamt N_m Atome, die sich im angeregten Zustand E_m befinden, so wird die mittlere Zahl der Atome, die spontan in den niedrigeren Zustand E_n übergehen, für die Zeit dt

$$dN_m = -A_m^n N_m \, dt,$$

woraus folgt:

$$N_m = N_m^0 e^{-A_m^n t} = N_m^0 e^{-\frac{t}{\tau_{mn}}}, \tag{88, 12}$$

worin

$$\tau_{mn} = \frac{1}{A_m^n}. \tag{88, 13}$$

Aus diesen Formeln folgt, daß τ_{mn} die mittlere Lebensdauer des Atoms im angeregten Niveau E_m ist.

Aus (88, 9) erhalten wir

$$\tau_{mn} = \frac{3c^3 h}{4\,\omega_{mn}^3 \sum |\mathfrak{D}_{mn}|^2}. \tag{88, 14}$$

Wir wollen diese Größe für das sichtbare Licht $\omega_{mn} \approx 4 \cdot 10^{15}$ abschätzen. $\mathfrak{D}_{mn}$ ist der Größenordnung nach gleich $-ea$, wo a den Atomradius bedeutet, so daß $|\mathfrak{D}_{mn}| \approx 2 \cdot 10^{-18}$. Daraus finden wir $\tau_{mn} \approx 10^{-8}$ s, d. h. $\tau_{mn} \gg T_{mn} = \dfrac{2\pi}{\omega_{mn}} \approx 10^{-15}$ s.[1])

Wir berechnen jetzt die mittlere Energie, die in 1 s in das Raumwinkelelement $d\Omega$ beim Übergang $m \to n$ ausgestrahlt wird. Da bei jedem Übergang die Energie $h\,\omega_{mn} = E_m - E_n$ ausgestrahlt wird, so wird die mittlere,

[1]) Gerade dieser Umstand gestattet es (wenigstens angenähert), die angeregten Atomzustände als stationär zu betrachten. Vgl. § 113.

in den Winkel $d\Omega$ je Sekunde ausgestrahlte Energie (die wir durch $d\left(\frac{dE}{dt}\right)$ bezeichnen wollen)

$$d\left(\frac{dE}{dt}\right) = dW'_r h\,\omega_{mn} = \frac{\omega_{mn}^4}{2\pi c^3}|\mathfrak{D}_{mn}|^2 \sin^2\vartheta_{mn}\,d\Omega. \tag{88, 15}$$

Wir erhalten die gesamte Strahlung pro Sekunde, wenn wir über alle Winkel Ω integrieren:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{4\,\omega_{mn}^4}{3c^3}|\mathfrak{D}_{mn}|^2. \tag{88, 16}$$

Sowohl die Winkelverteilung der ausgestrahlten Energie (88, 15) wie die pro Sekunde ausgestrahlte Gesamtenergie stimmen mit den entsprechenden Formeln für den klassischen Oszillator überein, der eine Eigenfrequenz $\omega_0 = \omega_{mn}$ und ein mittleres elektrisches Moment

$$\overline{(\mathfrak{D}_{kl})^2} = 2\,|\mathfrak{D}_{mn}|^2 \tag{88, 17}$$

besitzt.

Außerdem ist auch die Polarisation des Lichtes die gleiche wie beim klassischen Oszillator (und zwar wird nur Licht mit der Polarisationsrichtung e_1 ausgestrahlt, s. Abb. 62).

§ 89. Das Korrespondenzprinzip

Wir untersuchen die Strahlung eines geladenen Teilchens (mit der Ladung $-e$), das sich entsprechend den Gesetzen der klassischen Mechanik bewegt. Der Einfachheit halber beschränken wir uns auf den eindimensionalen Fall. Die Bewegungsperiode sei $\tau_0 = \frac{2\pi}{\omega_0}$. Wir bezeichnen die Koordinate des Teilchens mit $x(t)$ und entwickeln sie in eine FOURIERreihe:

$$x(t) = \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} x_k e^{i\omega_k t},$$

$$\omega_k = \omega_0 k, \quad k = \pm 1, \pm 2, \ldots, \quad x_k = x^*_{-k}; \tag{89, 1}$$

ω_0 möge die Grundfrequenz sein und ω_k die Frequenzen der Oberschwingungen. Setzen wir

$$x_k = |x_k|\,e^{i\varphi_k}, \tag{89, 2}$$

so können wir (89, 1) in der Form

$$x(t) = \sum_{k=1}^{\infty} 2|x_k|\cos(\omega_k t + \varphi_k). \tag{89, 1'}$$

schreiben. Das elektrische Moment D des Teilchens sei gleich $e\,x(t)$, d. h.

$$D(t) = \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} D_k e^{i\omega_k t} = \sum_{k=1}^{\infty} 2\,|D_k|\cos(\omega_k t + \varphi_k), \tag{89, 3}$$

wo

$$D_k = e x_k.$$

Die Strahlungsintensität der Frequenz ω_k, ihre Raumverteilung und Polarisation werden durch das Glied

$$D_{kl.} = 2\,|D_k|\,\cos(\omega_k t + \varphi_k) \tag{89, 4}$$

bestimmt. Die mittlere, von einem solchen Dipol in den Raumwinkel $d\Omega$ ausgestrahlte Leistung ist

$$d\left(\frac{dE}{dt}\right) = \frac{1}{4\pi}\,\frac{\omega_k^4}{c^3}\,\overline{(D_{kl.})^2}\,\sin^2\vartheta\, d\Omega \tag{89, 5}$$

und die Gesamtstrahlung

$$\frac{dE}{dt} = \frac{2\,\omega_k^4}{3c^3}\,\overline{(D_{kl.})^2}, \tag{89, 6}$$

wo

$$\overline{(D_{kl.})^2} = 4\,|D_k|^2\,\overline{\cos^2(\omega_k t + \varphi_k)} = 2\,|D_k|^2. \tag{89, 7}$$

Dadurch erhalten wir an Stelle von (89, 5) und (89, 6)

$$d\left(\frac{dE}{dt}\right) = \frac{\omega_k^4}{2\pi c^3}\,|D_k|^2\,\sin^2\vartheta\, d\Omega, \tag{89, 5'}$$

$$\frac{dE}{dt} = \frac{4\,\omega_k^4}{3c^3}\,|D_k|^2. \tag{89, 6'}$$

Aus der Gegenüberstellung dieser Formeln mit (88, 15) und (88, 16) folgt, daß das Matrixelement $\mathfrak{D}_{mn}$ des elektrischen Moments ein Analogon zu den klassischen FOURIERkomponenten darstellt. Wir können diese Analogie weiter fortsetzen, wenn wir die zeitliche Änderung der elektrischen Momente $\mathfrak{D}_{mn}$ im HEISENBERGbild untersuchen. Wir betrachteten $\mathfrak{D}_{mn}$ als zeitunabhängig und übertrugen die Zeitabhängigkeit auf die Wellenfunktionen. Wir können aber auch umgekehrt die Wellenfunktion als zeitunabhängig betrachten und die Zeitabhängigkeit auf die Operatoren (Matrizen) übertragen, wie das in allgemeiner Form für eine jede mechanische Größe im § 42 erläutert wurde. Wir haben dann

$$\mathfrak{D}_{mn}(t) = \mathfrak{D}_{mn}(o)\,e^{i\omega_{mn}t} = \mathfrak{D}_{mn}\,e^{i\omega_{mn}t}. \tag{89, 8}$$

Die entsprechende Darstellung in der klassischen Theorie bedeutet, daß wir die Zeitfaktoren $e^{i\omega_k t}$ in (89, 3) in D_k aufnehmen:

$$D_k(t) = D_k(0)\,e^{i\omega_k t} = D_k\,e^{i\omega_k t}. \tag{89, 8'}$$

Ein sich klassisch bewegendes Teilchen kann somit in bezug auf das von ihm ausgestrahlte Feld durch eine Reihe harmonischer Oszillatoren (89, 8') gekennzeichnet werden:

$$D_1 e^{i\omega_1 t},\quad D_2 e^{i\omega_2 t},\ \ldots,\quad D_n e^{i\omega_n t},\ \ldots, \tag{89, 9'}$$

die die Frequenzen

$$\omega_1 = \omega_0, \quad \omega_2 = 2\,\omega_0, \ldots, \quad \omega_n = n\,\omega_0, \ldots \tag{89, 10'}$$

besitzen, entsprechend der Grundschwingung und den Oberschwingungen des Systems.

Das quantenmechanische System dagegen ist hinsichtlich der Strahlung zwar auch durch eine Gesamtheit harmonisch schwingender Dipole charakterisiert, die aber in ihrer Menge bedeutend reichhaltiger sind. Und zwar läßt sich die ganze Gesamtheit dieser Oszillatoren durch die Matrix des elektrischen Moments darstellen:

$$\mathfrak{D}(t) = \left| \begin{matrix} \mathfrak{D}_{11} & \mathfrak{D}_{12} e^{i\omega_{12}t} \ldots\ldots & \mathfrak{D}_{1n} e^{i\omega_{1n}t} \ldots\ldots \\ \mathfrak{D}_{21} e^{i\omega_{21}t} & \mathfrak{D}_{22} \ldots\ldots\ldots\ldots & \mathfrak{D}_{2n} e^{i\omega_{2n}t} \ldots\ldots \\ \ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathfrak{D}_{m1} e^{i\omega_{m1}t} & \mathfrak{D}_{m2} e^{i\omega_{m2}t} \ldots\ldots & \mathfrak{D}_{mn} e^{i\omega_{mn}t} \ldots\ldots \\ \ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots \end{matrix} \right| \tag{89, 9}$$

mit den Frequenzen

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h}, \tag{89, 10}$$

die ihrerseits eine Matrix bilden:

$$\omega = \left| \begin{matrix} 0 & \omega_{12} \ldots\ldots & \omega_{1n} \ldots\ldots \\ \omega_{21} & 0 \ldots\ldots\ldots & \omega_{2n} \ldots\ldots \\ \ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots \\ \omega_{m1} & \omega_{m2} \ldots\ldots & \omega_{mn} \ldots\ldots \\ \ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots \end{matrix} \right| \tag{89, 10''}$$

Die Diagonalelemente $\mathfrak{D}_{nn}(t)$ der Matrix $\mathfrak{D}(t)$ hängen nicht von der Zeit ab, da $\omega_{nn} = 0$, und stellen das mittlere elektrische Moment des Atoms im n-ten Quantenzustand dar. Die nichtdiagonalen Elemente bestimmen die Strahlung des Atoms und oszillieren mit den BOHRschen Frequenzen.

Damit gelangen wir zum RITZ*schen Kombinationsprinzip,* das seinen Ausdruck in (89, 10) findet, wonach im Gegensatz zur Schlußfolgerung der klassischen Mechanik, nach der alle Frequenzen ω_k ein Vielfaches der Grundfrequenz ω_0 darstellen, die Atomfrequenzen durch die Differenzen der Terme $\frac{E_m}{h}$ ausgedrückt werden.

Schon lange vor der Quantenmechanik hat BOHR die Vermutung ausgesprochen, daß die Amplituden D_n der klassischen Oszillatoren zur Bestimmung der Intensität und Polarisation der Strahlung von quantenmechanischen Systemen dienen können. Diese Annahme trug die Bezeichnung *Korrespondenzprinzip.* Jedoch war vor der Entwicklung der Quantenmechanik die Anwendung dieses Prinzips vieldeutig, zum mindesten zweideutig. In der BOHRschen Theorie wurden die Bewegungen als Bewegungen in gequantelten Bahnen dargestellt. Die klassischen Amplituden D_n beziehen sich auf die Bewegung längs einer bestimmten Bahn. Man erhält sie, wenn man den Radiusvektor $\mathfrak{r}(t)$

eines sich auf der n-ten Bahn bewegenden Teilchens in eine FOURIERreihe entwickelt. Die Strahlung dagegen entsteht beim Übergang aus einem Quantenzustand in einen anderen oder, in der Sprache der alten BOHRschen Theorie, beim Übergang von einer Bahn (n) in eine andere (m). Offen blieb die Frage, welche dieser beiden Bewegungen in eine FOURIERreihe entwickelt werden muß, um die FOURIERkoeffizienten D_k, welche die Strahlung bestimmen, zu erhalten.

Die Anwendung des Korrespondenzprinzips auf Übergänge zwischen Niveaus mit großen Quantenzahlen ($n \gg 1$) war dagegen durchaus möglich, da diese mit kleinen Änderungen der Quantenzahl ($|n - m| = |k| \ll n$) verknüpft sind. Bei großen Quantenzahlen n liegen die Quantenbahnen sehr nahe beieinander und bilden praktisch eine fast kontinuierliche Aufeinanderfolge klassischer (nicht gequantelter) Bahnen. Da die Änderung der Zahl n klein ist, konnte für Übergänge zwischen solchen Bahnen das Korrespondenzprinzip eindeutig angewandt werden, indem man annahm, daß die Strahlungsintensität durch die klassischen FOURIERkomponenten D_k bestimmt wird und es dabei infolge des geringen Unterschieds zwischen der n-ten und m-ten Bahn gleichgültig war, welche dieser beiden Bewegungen harmonisch (zur Ermittlung der Amplituden der einzelnen Grund- und Oberschwingungen, d. h. der Größen D_k) zerlegt wurde.

Eine wesentliche Schwierigkeit bereitete der BOHRschen Theorie die Unmöglichkeit, die Strahlungsintensität für kleine Quantenzahlen wegen deren verhältnismäßig großen Änderungen zu berechnen. In diesem für die Quantentheorie typischen Bereich versagte das Korrespondenzprinzip, und die Versuche, es auch auf kleine Werte für n auszudehnen, führten zu zweideutigen Ergebnissen, die bestenfalls qualitative, nicht aber quantitative Aussagen über den Charakter der Strahlung gestatteten.

Wir schlossen aus der Theorie EINSTEINS, daß das quantenmechanische System Strahlung absorbiert und emittiert als eine Gesamtheit klassischer harmonischer Oszillatoren mit den FOURIERkomponenten des elektrischen Moments $\mathfrak{D}_{mn} e^{i\omega_{mn}t}$. Folglich muß zur Berechnung der Absorption oder Emission von Licht durch das quantenmechanische System die Absorption oder Emission von klassischen Oszillatoren mit den Momenten $\mathfrak{D}_{mn} e^{i\omega_{mn}t}$ berechnet werden. Haben wir die pro Sekunde absorbierte oder emittierte Energie berechnet und sie durch die Größe des absorbierten oder emittierten Lichtquants $\hbar\omega = E_m - E_n$ dividiert, so erhalten wir die Wahrscheinlichkeit für den entsprechenden Übergang pro Sekunde.

Diese Behauptung kann als die moderne Fassung des Korrespondenzprinzips, das zwischen der klassischen Theorie und der Quantentheorie der Strahlung vermittelt, angesehen werden.[1])

§ 90. Die Auswahlregeln für die Dipolstrahlung

Es kann vorkommen, daß einige der elektrischen Momente $\mathfrak{D}_{mn}$ gleich Null sind. Dann findet der Übergang $m \to n$ unter der Einwirkung des Lichtes nicht statt, und die entsprechende Frequenz ω_{mn} wird ungeachtet dessen,

[1]) Eine eingehendere und allgemeine Formulierung dieses Prinzips findet der Leser in [44]. Man kann außerdem zeigen (s. ebenda, § 12), daß bei großen Quantenzahlen m und n und bei $|k| = |m - n| \ll m, n$ die Matrixelemente $\mathfrak{D}^{(x)}_{mn}(t) = \mathfrak{D}^{(x)}_{m, m-k}(t)$ angenähert gleich sind den klassischen FOURIERschen Komponenten $-ex_k(t) = -ex(0)\, e^{ik\omega_0 t}$, so daß die alte Form des Korrespondenzprinzips in der neuen enthalten ist. Die philosophische Analyse des Korrespondenzprinzips findet der Leser in [34].

daß die Niveaus E_m und E_n vorhanden sind, weder absorbiert noch emittiert. In einem solchen Fall spricht man von der *Auswahlregel*, d. h. von einer Regel, die gewissermaßen aus der Zahl sämtlicher denkbarer Übergänge $E_m \rightleftarrows E_n$ nur einige auswählt, die realisiert sind. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Übergang nur unter der Wirkung solcher Störungen V unmöglich wird, deren Matrixelemente proportional $\mathfrak{D}_{mn}$ sind. So kann z. B. irgendein Übergang $m \rightleftarrows n$, der unter Lichteinwirkung unmöglich ist, durchaus als Ergebnis eines Zusammenstoßes mit einem Elektron verwirklicht werden.

Wir wollen jetzt die Eigenschaften der Matrizen $\mathfrak{D}_{mn}$ für die wichtigsten Fälle untersuchen und die Auswahlregel für die Absorption und Emission des Lichts ableiten.

A. Die Auswahlregeln für einen Oszillator

Wir nehmen an, wir hätten einen Oszillator mit der Masse μ, der Eigenfrequenz ω_0 und der Ladung e. Die Energieniveaus E_n eines solchen Oszillators bestimmen sich nach der Formel

$$E_n = h\,\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{90, 1}$$

Die Matrixelemente des elektrischen Moments sind

$$\left.\begin{aligned} D_{mn} &= e x_{mn} e^{i\omega_{mn} t} \\ &= e x_{mn} e^{i\omega_0 (m-n) t}, \end{aligned}\right\} \tag{90, 2}$$

wo x_{mn} die Matrixelemente der Koordinate sind. Wir haben im § 48 eine solche Koordinatenmatrix berechnet und gefunden, daß ihre Elemente nur für $m = n \pm 1$ von Null verschieden sind. Wir erhalten somit die Auswahlregel

$$D_{mn} \neq 0, \quad \text{nur wenn} \quad m = n \pm 1. \tag{90, 3}$$

Die entsprechenden Frequenzen werden dann gleich $\omega_{mn} = \omega_0(m - n) = \pm\,\omega_0$, d. h. gleich der Eigenfrequenz des Oszillators sein.

Verwenden wir (48, 9) und setzen $D_0 = e x_0 = e\sqrt{\dfrac{h}{\mu\,\omega_0}}$, so finden wir als Matrix $D(t)$ in der HEISENBERGschen Darstellung

$$D(t) = \left\| \begin{matrix} 0 & D_0 e^{i\omega_0 t}\sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & 0 \ldots \\ D_0 e^{-i\omega_0 t}\sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & D_0 e^{i\omega_0 t}\sqrt{\frac{2}{2}} & 0 \ldots \\ 0 & D_0 e^{-i\omega_0 t}\sqrt{\frac{2}{2}} & 0 & D_0 e^{i\omega_0 t}\sqrt{\frac{3}{2}} \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{matrix} \right\| \tag{90, 4}$$

Ein Oszillator kann somit (genau wie in der klassischen Mechanik) *nur seine Eigenfrequenz* ω_0 *absorbieren oder emittieren.*

Diese Auswahlregel gilt aber nicht immer. Wir müssen bedenken, daß unsere Berechnungen der Wechselwirkung mit Licht zur Voraussetzung haben, daß die Wellenlänge λ des Lichts bedeutend größer ist als die räumliche Ausdehnung a des Systems. Nur unter dieser Bedingung wird die Wechselwirkung mit Licht durch die Matrix des elektrischen Moments ausgedrückt. Die räumliche Ausdehnung des Oszillators ist bestimmt durch seine Amplitude. Der Größenordnung nach ist sie gleich $\sqrt{\frac{h}{\mu\,\omega_0}}\sqrt{n+\frac{1}{2}}$. Daher ist die Auswahlregel (90, 3) nur unter der Bedingung

$$\lambda \gg \sqrt{\frac{h}{\mu\,\omega_0}}\cdot\sqrt{n+\frac{1}{2}}, \tag{90, 5}$$

d. h. bei nicht allzu großen Schwingungsamplituden anwendbar.

Dazu ist zu bemerken, daß die wirklichen Oszillatoren bei großen Amplituden (großen n) anharmonisch werden, was an sich schon eine Abweichung von der Auswahlregel zur Folge haben kann.

B. Die Auswahlregeln für das Leuchtelektron eines Atoms

Wir untersuchen die Matrix für das elektrische Moment eines Elektrons, das sich in einem Zentralkraftfeld bewegt. In diesem Fall besitzen die Wellenfunktionen der stationären Zustände die Form

$$\psi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi) = R_{nl}(r)\,P_l^m(\cos\vartheta)\,e^{im\varphi}. \tag{90, 6}$$

Wir müssen mit Hilfe dieser Funktionen die Matrix des elektrischen Moments berechnen. Da die Matrizen der Komponenten des elektrischen Moments sich von den Matrizen der Elektronenkoordinaten nur durch den Faktor $-e$ unterscheiden, so brauchen wir nur die letzteren zu berechnen. Weiter ist es praktisch, nicht die Matrizen von x, y, z, sondern die der Kombinationen

$$\xi = x + iy = r\sin\vartheta\, e^{i\varphi}, \quad \eta = x - iy = r\sin\vartheta\, e^{-i\varphi}, \quad \zeta = z \tag{90, 7}$$

zu berechnen.

Unter Benutzung der Funktionen (90, 6) erhalten wir

$$\left.\begin{aligned}
\xi_{nlm,\,n'l'm'} &= \int_0^\infty R_{nl}R_{n'l'}r^3\,dr\int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m'}\sin^2\vartheta\,d\vartheta\int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi+i\varphi}d\varphi,\\
\eta_{nlm,\,n'l'm'} &= \int_0^\infty R_{nl}R_{n'l'}r^3\,dr\int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m'}\sin^2\vartheta\,d\vartheta\int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi-i\varphi}d\varphi,\\
z_{nlm,\,n'l'm'} &= \int_0^\infty R_{nl}R_{n'l'}r^3\,dr\int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m'}\sin\vartheta\cos\vartheta\,d\vartheta\int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi}\,d\varphi.
\end{aligned}\right\} \tag{90, 8}$$

Die Integrale über φ lassen sich ersichtlich zusammenfassen zu

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi\pm i\varphi}\,d\varphi = 2\pi\,\delta_{m'\mp1,\,m}; \quad \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi}\,d\varphi = 2\pi\,\delta_{m',\,m}. \tag{90, 9}$$

Führen wir die Bezeichnungen ein:

$$\int_0^\infty R_{nl} R_{n'l'} r^3 dr = I_{nl,n'l'}, \tag{90, 10}$$

$$\int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m'} \sin^2\vartheta \, d\vartheta = S_{ll'}^{mm'}, \tag{90, 11}$$

$$\int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m'} \sin\vartheta \cos\vartheta \, d\vartheta = C_{ll'}^{mm'}, \tag{90, 12}$$

so können wir die Matrixelemente (90, 8) auf folgende Form bringen:

$$\xi_{nlm,\, n'l'm'} = 2\pi I_{nl,n'l'} \cdot S_{ll'}^{mm'} \cdot \delta_{m,m'-1}, \tag{90, 13}$$

$$\eta_{nlm,\, n'l'm'} = 2\pi I_{nl,n'l'} \cdot S_{ll'}^{mm'} \cdot \delta_{m,m'+1}, \tag{90, 14}$$

$$z_{nlm,\, n'l'm'} = 2\pi I_{nl,n'l'} \cdot C_{ll'}^{mm'} \cdot \delta_{m,m'}. \tag{90, 15}$$

Diese Formeln geben uns sofort die Auswahlregel für die Änderung der magnetischen Quantenzahl m. Die Matrixelemente ξ sind nur bei $m' = m + 1$, die Elemente η bei $m' = m - 1$ und die Elemente z bei $m' = m$ von Null verschieden. Somit sind nur Übergänge möglich, bei denen sich die magnetische Quantenzahl nach der Regel

$$m' - m = \pm 1 \quad \text{oder} \quad 0$$

ändert. Untersuchen wir die Integrale $S_{ll'}^{mm'}$ und $C_{ll'}^{mm'}$, so können wir auch noch die Auswahlregel für die Bahnquantenzahl l aufstellen. Dazu müssen wir die Bedingungen angeben, unter denen diese Integrale nicht Null werden. Untersuchen wir vorerst das Integral $C_{ll'}^{mm'}$. Uns interessiert nur der Fall, bei dem $m' = m$:

$$C_{ll'}^{mm} = \int_0^\pi P_l^m P_{l'}^m \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta. \tag{90, 16}$$

Führen wir die Variable $x = \cos\vartheta$ ein, so erhalten wir

$$C_{ll'}^{mm} = \int_{-1}^{+1} P_l^m(x) P_{l'}^m(x)\, x \, dx. \tag{90, 16'}$$

Auf Grund der Eigenschaften der Kugelfunktionen haben wir

$$x P_l^m(x) = a_{lm} P_{l+1}^m(x) + b_{lm} P_{l-1}^m(x), \tag{90, 17}$$

wo a_{lm} und b_{lm} gewisse Koeffizienten sind.[1])

Berücksichtigen wir, daß die Funktionen P_l^m zueinander orthogonal sind, und setzen (90, 17) in (90, 16') ein, so finden wir, daß $C_{ll'}^{mm}$ die Form

$$C_{ll'}^{mm} = a_{lm} \delta_{l',l+1} + b_{lm} \delta_{l',l-1} \tag{90, 18}$$

besitzt und folglich $C_{ll'}^{mm}$ nur für $l' = l \pm 1$ von Null verschieden ist.

---

[1]) Siehe Anhang V, Formel (30).

Auf ähnliche Art erhalten wir für die Integrale $S_{l l'}^{m m'}$ (90, 11) (mit $m' = m \pm 1$)

$$S_{l,l'}^{m,m\pm 1} = \int_{-1}^{+1} P_{l'}^{m\pm 1}(x)\sqrt{1-x^2}\,P_l^m(x)\,dx. \qquad (90,\,16'')$$

Verwenden wir die Formel für Kugelfunktionen[1])

$$(1-x^2)^{\frac{1}{2}}\,P_l^m(x) = \alpha_{lm}P_{l-1}^{m-1}(x) + \beta_{lm}P_{l+1}^{m-1}(x), \qquad (90,\,17')$$

so erhalten wir

$$S_{l,l'}^{m,m+1} = \alpha_{lm}\delta_{l-1,l'} + \beta_{lm}\delta_{l+1,l'}. \qquad (90,\,19)$$

Wenden wir die vorige Formel für $(1-x^2)^{\frac{1}{2}}\,P_{l'}^{m+1}(x)$ an, so finden wir auf ähnliche Weise

$$S_{l,l'}^{m,m-1} = \alpha_{l',m+1}\delta_{l,l'-1} + \beta_{l',m+1}\,\delta_{l,l'+1}. \qquad (90,\,19')$$

Diese Formeln zeigen, daß $S_{l l'}^{m m'} \neq 0$ nur für $l' = l \pm 1$.

Wir erhalten somit die Auswahlregel für die Bahnquantenzahl l:

$$l' - l = \pm 1. \qquad (90,\,20)$$

Eine Auswahlregel für die Radialquantenzahl $n_r = n - l - 1$ besteht nicht. Die letzte von uns gefundene Auswahlregel zeigt, daß die optischen Übergänge (für $\lambda \gg a$, d. h. für eine Dipolstrahlung) nur zwischen Zuständen möglich sind, die in bezug auf die Änderung des Drehimpulses $\mathfrak{m}^2 = \hbar^2 l(l+1)$ einander benachbart liegen.

Wir haben schon erklärt, daß in der Spektroskopie der Zustand mit $l = 0$ als s-Term, der Zustand mit $l = 1$ als p-Term, der Zustand mit $l = 2$ als d-Term usw. bezeichnet werden. Den Fachleuten der Spektroskopie war schon längst bekannt, daß optische Übergänge nur zwischen s- und p-, p- und d-, d- und f-Termen stattfinden. Wie wir sehen, gibt die Quantenmechanik eine Erklärung für diese Tatsache: Nur für solche Übergänge sind die elektrischen Momente $\mathfrak{D}_{mn}$ (Dipole) von Null verschieden.

Wir wollen eingehender die Auswahlregel für die magnetische Quantenzahl m in ihrer Anwendung auf den einfachen ZEEMANeffekt untersuchen. Wir stellten im § 62 fest, daß die Energieniveaus des Atoms in einem Magnetfeld aufgespalten werden, wo bei Richtung des Feldes $\mathfrak{H}$ parallel zur z-Achse die möglichen Strahlungsfrequenzen nach der Formel (62, 15) ermittelt werden:

$$\omega_{nlm,\,n'l'm'} = \omega_0 + \omega_L(m' - m), \qquad (90,\,21)$$

wo ω_0 die Frequenz bei fehlendem Feld $\mathfrak{H}$ ist. Die den Zuständen E_{nlm} entsprechenden Funktionen sind ψ_{nlm} (90, 6) (in erster Näherung wird das Atom im Magnetfeld nicht deformiert). Daher bleiben auch die Matrixelemente $\mathfrak{D}_{nlm,\,n'l'm'}$ die gleichen wie bei fehlendem äußerem Feld $\mathfrak{H}$. Wir können also die Auswahlregeln, die wir unter der Annahme eines fehlenden äußeren Feldes abgeleitet haben, bei vorhandenem Magnetfeld auf optische

[1]) Siehe Nachtrag V, Formel (31).

Übergänge anwenden. Auf Grund dieser Regeln folgt, daß nicht sämtliche von der Formel (90, 21) vorgeschriebenen Frequenzen emittiert und absorbiert werden können, sondern nur drei:

$$\omega = \omega_0 \pm \omega_L, \quad \text{wenn} \quad m' - m = \pm 1, \quad \omega = \omega_0, \quad \text{wenn} \quad m' = m. \tag{90, 22}$$

Das ist genau jene Aufspaltung (das normale ZEEMAN–Triplett), die wir bereits im § 62 behandelten. Wir kommen jetzt zur Polarisation der zugehörigen Spektrallinien.

Für die nichtverschobene Linie ($m' = m$) ist nur das elektrische Moment längs der z-Achse von Null verschieden. Folglich rührt die Emission der nicht verschobenen Linie von einem Dipol in Richtung des Magnetfeldes $\mathfrak{H}$ her. Der elektrische Vektor der Ausstrahlung des Dipols liegt in der Ebene des Dipols. Die ausgestrahlte Linie wird daher so polarisiert sein, daß die Polarisationsebene durch die Richtung des Magnetfeldes geht. Für $m' = m + 1$ sind die Matrixelemente von z und η gleich Null [s. (90, 13), (90, 14) und (90, 15)]. Nach (90, 7) erhalten wir

$$y_{nlm,\, n'l',\, m+1} = x_{nlm,\, n'l',\, m+1} \cdot e^{-i\frac{\pi}{2}}. \tag{90, 23}$$

Ähnlich erhalten wir für $m' = m - 1$

$$y_{nlm,n'l',m-1} = x_{nlm,n'l',m-1} \cdot e^{+i\frac{\pi}{2}}. \tag{90, 23'}$$

Diese Formeln zeigen, daß die Phase des Dipols längs der y-Achse um $\pm \frac{\pi}{2}$ gegenüber derjenigen längs der x-Achse verschoben ist. Daher entspricht der Übergang $m \to m + 1$ der Anregung von Schwingungen, die rechtszirkular, und der Übergang $m \to m - 1$ solchen, die linkszirkular polarisiert sind. Dementsprechend ist die Strahlung mit der Frequenz $\omega = \omega_0 + \omega_L$ rechts- und die mit $\omega = \omega_0 - \omega_L$ linkspolarisiert.

Sowohl die Frequenzen als auch die Polarisationen des einfachen ZEEMANeffekts sind somit nach der Quantentheorie die gleichen wie in der klassischen LORENTZschen Theorie. Der Vorzug der Quantentheorie liegt hier darin, daß sie außer diesen Schlußfolgerungen noch die relative (und wenn die Anregungsbedingungen gegeben sind, auch die absolute) Größe der Intensitäten für alle Komponenten $\omega = \omega_0$, $\omega_0 \pm \omega_L$ des ZEEMAN-Tripletts zu ermitteln ermöglicht.

§ 91. Die Intensitäten im Emissionsspektrum

Befindet sich das Atom im angeregten Zustand (m), so ist ein spontaner Übergang in das niedrigere Niveau (n) unter Emission eines Lichtquants $h\,\omega_{mn}$ möglich. Im § 88 erhielten wir den Ausdruck $\frac{dE}{dt}$ für die vom angeregten Atom in der Zeiteinheit ausgestrahlte Energie (88, 16). Um die gesamte beobachtbare Strahlungsintensität zu erhalten, müssen wir diese Größe mit der Zahl N_m der im angeregten Zustand (m) befindlichen Atome multiplizieren. Diese Zahl hängt von den Anregungsbedingungen ab. Handelt es sich z. B. um thermische Anregung und befinden sich die angeregten Atome im Wärmegleichgewicht bei der Temperatur T, dann gilt

$$N_m = C(T)\, e^{-\frac{E_m}{kT}}, \tag{91, 1}$$

wo C eine gewisse, von der Art der strahlenden Atome abhängige Temperaturfunktion ist. Erfolgt die Anregung durch Elektronenstöße und besteht thermisches Gleichgewicht, so findet man die Zahl N_m aus den Bedingungen für dieses Gleichgewicht: Die Zahl der Übergänge pro Sekunde in den durch Elektronenstöße angeregten Zustand muß gleich sein der Zahl der Übergänge pro Sekunde in die niedrigeren Zustände, die infolge spontaner Strahlung oder der Zusammenstöße mit Elektronen stattfinden.

Im allgemeinen kann man, ohne die Form von N_m zu präzisieren, für die Intensität I_{mn} der Strahlung mit der Frequenz ω_{mn} beim Übergang vom Zustand (m) zum Zustand (n) setzen:

$$I_{mn} = N_m \frac{4\,\omega_{mn}^4}{3c^3} |\mathfrak{D}_{mn}|^2. \qquad (91, 2)$$

§ 92. Die Dispersion

Die Aufgabe der Dispersionstheorie besteht darin, die Lichtstreuung zu berechnen. Das Licht wird bei der Wechselwirkung mit einem Medium nicht nur absorbiert, sondern auch gestreut, indem es seine Fortpflanzungsrichtung und im allgemeinen auch seine Frequenz ändert.

Eine der einfachsten Aufgaben der Dispersionstheorie ist die Berechnung des Brechungsindex für ein Gas. Nach der klassischen Feldtheorie ist, auf Grund der MAXWELLschen Beziehung, der Brechungskoeffizient n eines Mediums gleich $\sqrt{\varepsilon}$, wo ε die Dielektrizitätskonstante ist. Die Dielektrizitätskonstante ist ihrerseits wiederum mit der Polarisierbarkeit α des Mediums durch die Beziehung $\varepsilon = 1 + 4\pi\alpha$ verknüpft, so daß

$$n^2 - 1 = 4\pi\alpha. \qquad (92, 1)$$

Ist N die Zahl der Atome in 1 cm³ und β der Koeffizient der Polarisierbarkeit eines jeden einzelnen Atoms, dann ist $\alpha = \beta N$ und folglich

$$n^2 - 1 = 4\pi N\beta. \qquad (92, 2)$$

Der Koeffizient der atomaren Polarisierbarkeit β ermittelt sich aus der Formel

$$\mathfrak{p} = \beta\mathfrak{E}, \qquad (92, 3)$$

wo $\mathfrak{p}$ das elektrische Moment des Atoms und $\mathfrak{E}$ das elektrische Wechselfeld der Lichtwelle sind. Die Aufgabe läuft auf die Berechnung von β hinaus.

In der klassischen Theorie wurde das Leuchtelektron als ein Teilchen betrachtet, das sich unter dem Einfluß einer quasi-elastischen Kraft bewegt. Dieser Annahme entsprechend erhielt man für die Polarisierbarkeit β den Ausdruck

$$\beta = \frac{e^2}{\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}, \qquad (92, 4)$$

wo e die Elektronenladung, μ die Elektronenmasse, ω_0 die Eigenfrequenz des Leuchtelektrons und ω die Frequenz des äußeren Feldes sind.[1]) Besitzt das

[1]) Siehe [2], § 25.

Atom Elektronen mit verschiedenen Eigenfrequenzen $\omega_0, \omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_k, \ldots$ und ist die Zahl der Elektronen mit der Frequenz ω_k gleich f_k, so ist an Stelle von (92, 4) die allgemeinere Formel

$$\beta = \frac{e^2}{\mu} \sum_k \frac{f_k}{\omega_k^2 - \omega^2} \tag{92, 5}$$

zu setzen. Die Zahl f_k kann ebenfalls als die Anzahl von Oszillatoren im Atom betrachtet werden, die die Eigenfrequenz ω_k besitzen. Die Formel beschreibt die Streuung richtig hinsichtlich der Abhängigkeit des β von der Frequenz des einfallenden Lichts (und somit auch des Brechungskoeffizienten). Erstaunlicherweise ergab aber das Experiment, daß die Zahlen f_k kleiner als Eins waren.

Wir behandeln nun mit Hilfe der Quantentheorie die Brechung, die für eine kohärente Streuung zur gleichen Formel (92, 5) wie die klassische Theorie führt. Dabei erscheinen aber die Größen f_k nicht mehr als die Anzahl der Elektronen der Sorte k, sondern besitzen einen ganz anderen Sinn. Wir werden daher f_k anders nennen, und zwar, der allgemein üblichen Terminologie entsprechend, als *Oszillatorenstärke*.

Die Quantentheorie ermöglicht die Berechnung der Oszillatorenstärke f_k in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen.

Das quantenmechanische Problem der Lichtbrechung kann völlig parallel der Quantentheorie der Emission und Absorption des Lichtes behandelt werden. Ähnlich wie in diesen beiden Fällen die Wahrscheinlichkeit für die Absorption oder Emission eines Lichtquants gesucht wird, kann auch im Falle der Brechung die Wahrscheinlichkeit dafür gesucht werden, daß das primäre Lichtquant (das einfallende Bündel) infolge der Wechselwirkung mit dem Atom seine Impulsrichtung und, im allgemeinen Fall, auch seine Energie ändert.

Wir werden jedoch, gestützt auf das Korrespondenzprinzip, einen einfacheren und der klassischen Theorie näherliegenden Weg wählen. Und zwar wollen wir das elektrische Moment des Atoms suchen, welches sich unter dem Einfluß des Wechselfeldes des Lichts befindet. Das Licht nehmen wir als monochromatisch mit der Frequenz ω an. Wir beschränken uns wieder auf den Fall, in dem die Wellenlänge λ wesentlich größer als die räumliche Ausdehnung des atomaren Systems ist, und können dann das elektrische Feld $\mathfrak{E}(t)$ der Lichtwelle innerhalb des Systems (des Atoms oder Moleküls) in folgender Form schreiben:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 \cos \omega t. \tag{92, 6}$$

Das Atom möge sich vor Einschaltung des Lichtes in einem seiner Energieniveaus E_n befunden haben; die diesem Zustand entsprechende Eigenfunktion sei $\psi_n^0(\mathfrak{r}, t)$.

Bei vorhandenem Feld wird sich der Atomzustand ändern (es werden in ihm induzierte Schwingungen auftreten). Dieser Zustand möge durch die Funktion $\psi_n(\mathfrak{r}, t)$ beschrieben sein. Diese Funktion muß der SCHRÖDINGERgleichung

$$i h \frac{\partial \psi_n}{\partial t} = H^0 \psi_n + V \psi_n \tag{92, 7}$$

genügen, wo H^0 der Operator der Gesamtenergie des Systems (bei fehlendem Feld) und V die durch die Lichtwelle hervorgerufene Störung ist. Nach (92, 6) ist V

$$V = e \cdot \mathfrak{E}_0 \mathfrak{r} \cdot \cos \omega t. \tag{92, 8}$$

Zur Lösung der Gleichung (92, 7) bringen wir ψ_n auf folgende Form:

$$\psi_n(\mathfrak{r}, t) = \psi_n^0(\mathfrak{r})\, e^{-i\omega_n t} + u_n(\mathfrak{r})\, e^{-i(\omega_n - \omega)t} + v_n(\mathfrak{r})\, e^{-i(\omega_n + \omega)t}, \tag{92, 9}$$

wo $\omega_n = \frac{E_n}{h}$ und u_n und v_n die gesuchten Korrekturen für ψ_n^0 sind. Die Funktion ψ_n^0 ist die Eigenfunktion des stationären Zustands im ungestörten System:

$$H^0 \psi_n^0 = E_n \psi_n^0. \tag{92, 10}$$

Setzen wir (92, 9) in die Gleichung (92, 7) ein und vernachlässigen wir in der ersten Näherung die Produkte Vu_n und Vv_n (da diese Glieder proportional $\mathfrak{E}^2$ sind und zur zweiten Näherung zu rechnen sind), so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} &h(\omega_n - \omega)\, u_n e^{i\omega t} + h(\omega_n + \omega)\, v_n e^{-i\omega t} \\ &\quad = H^0 u_n e^{i\omega t} + H^0 v_n e^{-i\omega t} + e\,\mathfrak{E}_0 \mathfrak{r}\, \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2}\, \psi_n^0. \end{aligned}\right\} \tag{92, 11}$$

Durch Koeffizientenvergleich der FOURIERkomponenten bekommen wir die Gleichungen für u_n und v_n:

$$h(\omega_n - \omega)\, u_n = H^0 u_n + \frac{e \cdot \mathfrak{E}_0 \mathfrak{r}}{2}\, \psi_n^0, \tag{92, 12}$$

$$h(\omega_n + \omega)\, v_n = H^0 v_n + \frac{e \cdot \mathfrak{E}_0 \mathfrak{r}}{2}\, \psi_n^0. \tag{92, 12'}$$

Zur Lösung dieser Gleichungen entwickeln wir u und v nach dem Orthogonalsystem ψ_n^0:

$$u_n = \sum_l A_{nl} \psi_l^0, \tag{92, 13}$$

$$v_n = \sum_l B_{nl} \psi_l^0. \tag{92, 13'}$$

Setzen wir die Ausdrücke für u_n und v_n in (92,12) und (92, 12′) ein, und berücksichtigen, daß die Funktionen ψ_l^0 der Gleichung $H^0 \psi_l^0 = E_l^0 \psi_l^0$ genügen, so finden wir

$$h \sum_l A_{nl}(\omega_n - \omega_l - \omega)\, \psi_l^0 = \frac{e \cdot \mathfrak{E}_0 \mathfrak{r}}{2}\, \psi_n^0, \tag{92, 14}$$

$$h \sum_l B_{nl}(\omega_n - \omega_l + \omega)\, \psi_l^0 = \frac{e \cdot \mathfrak{E}_0 \mathfrak{r}}{2}\, \psi_n^0. \tag{92, 14'}$$

Multiplizieren wir nun diese Gleichungen mit ψ_k^{0*} und integrieren über den ganzen Raum, so erhalten wir wegen der Orthogonalität der Funktionen ψ_l^0, ψ_k^{0*}

$$h(\omega_n - \omega_k - \omega)\, A_{nk} = \frac{e}{2}\int \psi_k^{0*}\, \mathfrak{E}_0\, \mathfrak{r}\, \psi_n^0\, d\tau, \tag{92, 15}$$

$$h(\omega_n - \omega_k + \omega)\, B_{nk} = \frac{e}{2}\int \psi_k^{0*}\, \mathfrak{E}_0\, \mathfrak{r}\, \psi_n^0\, d\tau. \tag{92, 15'}$$

Daraus finden wir A_{nk} und B_{nk}:

$$A_{nk} = -\frac{\mathfrak{E}_0\, \mathfrak{D}_{kn}}{2h(\omega_{nk} - \omega)}, \tag{92, 16}$$

$$B_{nk} = -\frac{\mathfrak{E}_0\, \mathfrak{D}_{kn}}{2h(\omega_{nk} + \omega)}, \tag{92, 16'}$$

wo

$$\omega_{nk} = \omega_n - \omega_k = \frac{E_n - E_k}{h}$$

die Eigenfrequenzen des Atoms sind und $\mathfrak{D}_{kn}$ das Matrixelement des Vektors des elektrischen Momentes.

Aus (92, 16) und (92, 16') geht hervor, daß die von uns angewandte Methode zur Lösung der Gleichungen (92, 14) und (92, 14') nur dann brauchbar ist, wenn die Frequenz des einfallenden Lichtes mit keiner der Eigenfrequenzen ω_{nk} des Atoms zusammenfällt, d. h. in gewisser Entfernung von der Resonanzstelle liegt. Die notwendige Entfernung von $\omega = \omega_{nk}$ ist durch folgende Bedingung gegeben:

$$|\mathfrak{E}_0\, \mathfrak{D}_{kn}| \ll 2h\, |\omega_{nk} \pm \omega|\,.$$

Nur unter dieser Bedingung sind A_{nk} und $B_{nk} \ll 1$. Um auch den Resonanzbereich zu erhalten, muß die Dämpfung der Oszillatoren $\mathfrak{D}_{kn} e^{i\omega_{kn} t}$ berücksichtigt werden.

Setzen wir die für A_{nk} und B_{nk} gefundenen Werte in (92, 13) und (92, 13') und u_n und v_n in (92, 9) ein, so erhalten wir einen Näherungsausdruck für $\psi_n(\mathfrak{r}, t)$:

$$\left.\begin{aligned}\psi_n(\mathfrak{r}, t) = \psi_n^0(\mathfrak{r})\, e^{-i\omega_n t} &- \frac{e^{-i(\omega_n - \omega)t}}{2h} \sum_k \frac{\mathfrak{E}_0\, \mathfrak{D}_{kn}}{\omega_{nk} - \omega}\, \psi_k^0(\mathfrak{r}) \\ &- \frac{e^{-i(\omega_n + \omega)t}}{2h} \sum_k \frac{\mathfrak{E}_0\, \mathfrak{D}_{kn}}{\omega_{nk} + \omega}\, \psi_k^0(\mathfrak{r})\,.\end{aligned}\right\} \tag{92, 17}$$

Nun berechnen wir in erster Näherung das elektrische Moment $\mathfrak{p}_{nn}(t)$, das durch das Feld $\mathfrak{E}(t)$ im Zustand ψ_n^0 induziert wird. Dieser Zustand geht beim Einschalten des Feldes in $\psi_n(\mathfrak{r}, t)$ über. Das mittlere elektrische Moment ist in diesem Zustand

$$\mathfrak{p}_{nn} = -e\int \psi_n^*(\mathfrak{r}, t)\, \mathfrak{r}\, \psi_n(\mathfrak{r}, t)\, d\tau = -e\int |\psi_n(\mathfrak{r}, t)|^2\, \mathfrak{r}\, d\tau\,. \tag{92, 18}$$

Nach (92, 17) ist $|\psi_n(\mathfrak{r}, t)|^2$ bis zu Gliedern erster Ordnung in $\mathfrak{E}_0$

$$|\psi_n(\mathfrak{r}, t)|^2 = |\psi_n^0|^2 - \frac{e^{i\omega t}}{2h} \sum_k \frac{\mathfrak{E}_0 \mathfrak{D}_{kn}}{\omega_{nk} - \omega} \psi_n^{0*} \psi_k^0 - \frac{e^{-i\omega t}}{2h} \sum_k \frac{\mathfrak{E}_0 \mathfrak{D}_{kn}}{\omega_{nk} + \omega} \psi_n^{0*} \psi_k^0 -$$
$$- \frac{e^{-i\omega t}}{2h} \sum_k \frac{\mathfrak{E}_0 \mathfrak{D}_{kn}^*}{\omega_{nk} - \omega} \psi_k^{0*} \psi_n^0 - \frac{e^{i\omega t}}{2h} \sum_k \frac{\mathfrak{E}_0 \mathfrak{D}_{kn}^*}{\omega_{nk} + \omega} \psi_k^{0*} \psi_n^0 .$$

Setzen wir das in (92, 18) ein und berücksichtigen, daß

$$- e \int \psi_k^{0*} \mathfrak{r} \psi_n^0 d\tau = \mathfrak{D}_{kn},$$

so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{p}_{nn}(t) = \mathfrak{D}_{nn} - \frac{e^{i\omega t}}{2h} \sum_k \left(\frac{\mathfrak{E}_0 \mathfrak{D}_{kn} \cdot \mathfrak{D}_{nk}}{\omega_{nk} - \omega} + \frac{\mathfrak{E}_0 \mathfrak{D}_{kn}^* \cdot \mathfrak{D}_{kn}}{\omega_{nk} + \omega} \right) - \\ - \frac{e^{-i\omega t}}{2h} \sum_k \left(\frac{\mathfrak{E}_0 \mathfrak{D}_{kn} \cdot \mathfrak{D}_{nk}}{\omega_{nk} + \omega} + \frac{\mathfrak{E}_0 \mathfrak{D}_{kn}^* \cdot \mathfrak{D}_{kn}}{\omega_{nk} - \omega} \right). \end{aligned}\right\} \quad (92, 19)$$

Wir sehen, daß das elektrische Moment $\mathfrak{p}_{nn}(t)$ sich aus zwei Teilen zusammensetzt: aus *dem nicht von der Zeit abhängigen Moment* $\mathfrak{D}_{nn}$ und einem *induzierten, linear vom Feld abhängigen Zusatzmoment.* $\mathfrak{D}_{nn}$ ist nichts anderes als das mittlere elektrische Moment des Atoms (oder Moleküls) im Zustand n. Da es von der Zeit nicht abhängt, nimmt es an der Lichtbeugung nicht teil. Das induzierte Moment ändert sich periodisch mit der Zeit, und zwar mit einer der Frequenz ω des einfallenden Lichts gleichen Frequenz. Außerdem befindet sich die Schwingungsphase des letzteren Moments in einem bestimmten Zusammenhang mit der Phase des elektrischen Vektors für das einfallende Licht. Dieses Zusatzmoment regelt auch die kohärente Streuung, die Lichtbrechung. Wir bezeichnen es mit $\mathfrak{p}'_{nn}$:

$$\mathfrak{p}'_{nn} = \mathfrak{p}_{nn} - \mathfrak{D}_{nn}.$$

Nach (92, 19) läßt sich dieses induzierte Moment (in Komponenten) auf folgende Form bringen:

$$\left.\begin{aligned} (\mathfrak{p}'_{nn})_x &= \Re e \{\beta_{xx} \mathfrak{E}_{0x} e^{i\omega t} + \beta_{xy} \mathfrak{E}_{0y} e^{i\omega t} + \beta_{xz} \mathfrak{E}_{0z} e^{i\omega t}\}, \\ (\mathfrak{p}'_{nn})_y &= \Re e \{\beta_{yx} \mathfrak{E}_{0x} e^{i\omega t} + \beta_{yy} \mathfrak{E}_{0y} e^{i\omega t} + \beta_{yz} \mathfrak{E}_{0z} e^{i\omega t}\}, \\ (\mathfrak{p}'_{nn})_z &= \Re e \{\beta_{zx} \mathfrak{E}_{0x} e^{i\omega t} + \beta_{zy} \mathfrak{E}_{0y} e^{i\omega t} + \beta_{zz} \mathfrak{E}_{0z} e^{i\omega t}\}, \end{aligned}\right\} \quad (92, 20)$$

wo mit $\Re e$ gemeint ist, daß der Realteil zu nehmen ist.

Die Gesamtheit der Größen β_{xy} bildet den Tensor der atomaren Polarisierbarkeit

$$\beta = \begin{vmatrix} \beta_{xx} & \beta_{xy} & \beta_{xz} \\ \beta_{yx} & \beta_{yy} & \beta_{yz} \\ \beta_{zx} & \beta_{zy} & \beta_{zz} \end{vmatrix} \quad (92, 21)$$

dessen Komponenten

$$\beta_{xy} = - \frac{1}{h} \sum_k \left\{ \frac{(\mathfrak{D}_{kn})_y (\mathfrak{D}_{nk})_x}{\omega_{nk} - \omega} + \frac{(\mathfrak{D}_{kn}^*)_y (\mathfrak{D}_{kn})_x}{\omega_{nk} + \omega} \right\}, \quad (92, 22)$$

sind, wobei $(\mathfrak{D}_{nk})_x$, $(\mathfrak{D}^*_{kn})_y$ die Projektion der Vektoren $\mathfrak{D}_{nk}$ und $\mathfrak{D}^*_{kn}$ auf die x- bzw. y-Achse sind. Die übrigen Komponenten des Tensors β erhält man aus (92, 22) durch zyklische Vertauschung in x, y, z. Da $\mathfrak{D}_{kn} = \mathfrak{D}^*_{nk}$, so ist der Tensor (92, 22) hermitesch:

$$\beta_{xy} = \beta^*_{yx}, \tag{92, 23}$$

und folglich sind die Diagonalglieder $\beta_{xx}, \beta_{yy}, \beta_{zz}$ reell.

Im allgemeinen Fall, bei komplexen $\beta_{xy}, \beta_{xz}, \beta_{yz}$, fallen die Phase des induzierten Moments $\mathfrak{p}'_{nn}$ und seine Richtung nicht mit Phase und Richtung des elektrischen Vektors $\mathfrak{E}(t)$ der Lichtwelle zusammen. Sind alle Komponenten des Tensors β reell, dann stimmt zwar die Richtung von $\mathfrak{p}'_{nn}$ nicht mit der Feldrichtung überein, aber ihre Phasen sind gleich.

Zum Vergleich mit der klassischen Theorie untersuchen wir den ganz speziellen, aber sehr wichtigen Fall, wo der Tensor β sich auf einen Skalar reduziert, d. h., wo $\beta_{xy} = \beta_{xz} = \beta_{yz} = 0$, $\beta_{xx} = \beta_{yy} = \beta_{zz} = \beta$. Unter diesen Bedingungen fallen sowohl Phase wie Richtung des induzierten Moments mit Phase und Richtung des elektrischen Vektors der Lichtwelle zusammen.

In diesem Spezialfall läßt sich der grundsätzliche Unterschied zur klassischen Beugungstheorie am einfachsten erklären. Unter den gegebenen Voraussetzungen erhalten wir, unter Berücksichtigung, daß $\omega_{kn} = -\omega_{nk}$, aus (92, 22)

$$\beta = \beta_{xx} = \beta_{yy} = \beta_{zz} = \frac{2}{h} \sum_k \frac{\omega_{kn} |(\mathfrak{D}_{nk})_x|^2}{\omega^2_{nk} - \omega^2}, \tag{92, 24}$$

wobei

$$(\mathfrak{D}_{nk})_x = -e \int \psi^{0*}_n \cdot x \psi^0_k \, d\tau$$

und vorausgesetzt ist (Isotropie des Systems), daß

$$|(\mathfrak{D}_{nk})_x|^2 = |(\mathfrak{D}_{nk})_y|^2 = |(\mathfrak{D}_{nk})_z|^2.$$

Die erhaltene Formel (92, 24) für die Polarisierbarkeit β können wir in eine der klassischen Formel (92, 5) völlig analoge Form bringen, und zwar

$$\beta = \frac{e^2}{\mu} \sum_k \frac{f_{nk}}{\omega^2_{nk} - \omega^2}, \tag{92, 5'}$$

wobei

$$f_{nk} = \frac{2\mu\, |x_{nk}|^2 \omega_{kn}}{h} = \frac{2\mu |(\mathfrak{D}_{nk})_x|^2 \omega_{kn}}{e^2 h}. \tag{92, 25}$$

Auch in der Quantentheorie ist es üblich, die Größe f_{nk} als *Oszillatorenstärke* zu bezeichnen. Sie ist direkt mit der Wahrscheinlichkeit des spontanen Übergangs A^k_n verbunden, und zwar haben wir nach (88, 9)

$$f_{nk} = \frac{3\mu c^3}{2e^2 \omega^2_{kn}} A^k_n.$$

Somit bestimmt die Oszillatorenstärke f_{nk} die *Intensität der spontanen Emission.*

Die Größen f_{nk} lassen sich berechnen, wenn die Wellenfunktionen des Systems bekannt sind.[1])

Wir sehen, daß die Größen f_{nk} in der Quantentheorie eine andere Bedeutung als in der klassischen Theorie haben, wo die entsprechende Größe f_k die Anzahl von Elektronen der Sorte k bedeutete und somit eine ganze Zahl war. Die Oszillatorenstärken f_{nk} sind in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen keine ganzen Zahlen. Außerdem läßt sich beweisen, daß ihre Summe gleich 1 ist.[1]) Wie aus (92, 5′) folgt, ist nach der Quantentheorie die Summe der Dispersionsglieder der Form $\frac{1}{(\omega_{nk}^2 - \omega^2)}$ bereits für ein Elektron, das sich im Zustand ψ_n^0 befindet, gegeben. Diese Tatsache hängt unmittelbar damit zusammen, daß sich das quantenmechanische System bei der Wechselwirkung mit Licht wie eine Gesamtheit von Oszillatoren mit den Momenten $\mathfrak{D}_{mn} e^{i\omega_{mn}t}$ verhält, selbst wenn es sich nur um ein einziges Teilchen handelt.

Kann sich das Atom nicht nur im Zustand ψ_n^0, sondern teilweise auch in anderen befinden (gemischte Gesamtheit), so muß man, um die gesamte Polarisierbarkeit β zu erhalten, die von den im Zustand ψ_n^0 befindlichen Atomen bedingte Polarisierbarkeit mit der Wahrscheinlichkeit, daß sich das Atom im Zustand ψ_n^0 befindet, multiplizieren und die erhaltenen Ausdrücke addieren. Wenn wir mit w_n die Wahrscheinlichkeit bezeichnen, daß das Atom sich im Zustand ψ_n^0 befindet, wobei $\sum_n w_n = 1$, so erhalten wir für die Polarisierbarkeit α pro Volumeneinheit

$$\alpha = \frac{e^2 N}{\mu} \sum_n \sum_k w_n \frac{f_{nk}}{\omega_{nk}^2 - \omega^2} = N\beta, \tag{92, 26}$$

wo N die Zahl der Atome pro Volumeneinheit ist. Der Brechungskoeffizient als Funktion der Frequenz des einfallenden Lichtes ist nach (92, 2) und (92, 26)

$$n^2(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2 N}{\mu} \sum_n \sum_k w_n \frac{f_{nk}}{\omega_{nk}^2 - \omega^2}. \tag{92, 27}$$

Unter den Gliedern in der Summe von (92, 27) überwiegen oft eines oder mehrere. Das tritt in jenen Fällen ein, wo die Frequenz ω nicht sehr weit von der Resonanzfrequenz ω_{nk} entfernt ist.

Die Oszillatorenstärken f_{nk} können auch negative Werte annehmen. Befindet sich ein Atom im angeregten Zustand (n), so wird es unter den Zuständen k auch solche geben, für die $\omega_{kn} < 0$ (d. h. $E_k < E_n$). In diesem Fall erhält die Kurve für den Brechungsindex eine ungewöhnliche Form, wir bekommen eine *negative* Brechung. Auf Abb. 63 ist links der Verlauf des Brechungsindex im Bereich der anomalen Dispersion für den klassischen Fall ($f_{nk} > 0$) dargestellt. Diese Brechung wurde in einer Reihe von Arbeiten untersucht, unter denen besonders eingehend die Arbeiten ROSHDEST-

---

[1]) Siehe [4].

WENSKIS sind.[1]) In der gleichen Zeichnung ist rechts die Kurve für die negative Brechung ($f_{nk} < 0$) abgebildet; ein Fall, der in der klassischen Theorie nicht vorkommt. Die Erscheinung der negativen Brechung wurde von LADENBURG festgestellt.[2])

Der Zahlenwert der Oszillatorenstärke ist experimentell sehr schwer zu ermitteln.[3])

Um die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu belegen, führen wir die Angaben von LADENBURG und CARST[3]) über das Verhältnis

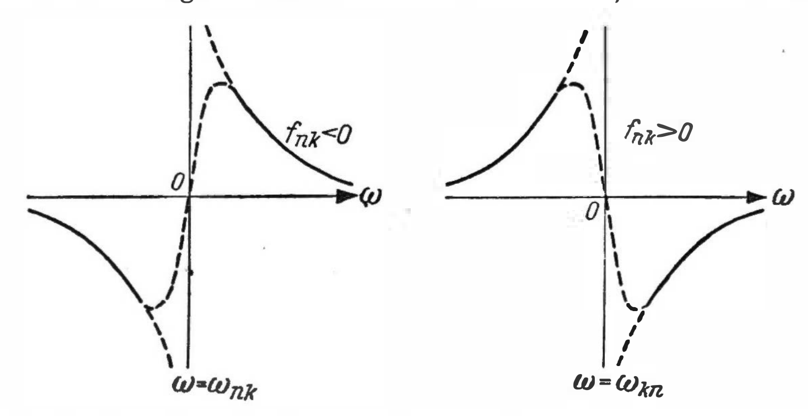


Abb. 63. Die Kurven für den Brechungsindex für positive und negative Brechung

der Oszillatorenstärke bei den Wasserstofflinien H_α und H_β der BALMER-Serie an. Diese Autoren erhielten $5{,}9 : 1 > f_\alpha : f_\beta > 4{,}66 : 1$. Theoretisch bekommt man $f_\alpha : f_\beta = 5{,}37 : 1$.

§ 93. Die kombinierte Streuung (RAMAN-Effekt)

Im vorigen Paragraphen berechneten wir das elektrische Moment $\mathfrak{p}'_{nn}$, das im Zustand n des Atoms vom Licht induziert wird. Jetzt wollen wir untersuchen, welches zusätzliche elektrische Moment $\mathfrak{p}_{mn}$ von dem Licht in einem quantenmechanischen System bei einem Übergang vom Zustand m in den Zustand n induziert wird. Diese Aufgabe ist mit Hilfe der Ergebnisse des vorigen Paragraphen leicht zu lösen. Die Formel (92, 17) gibt uns den Zustand $\psi_n(\mathfrak{r}, t)$ an, der unter der Einwirkung des Lichtes aus $\psi_n^0(\mathfrak{r})\, e^{-i\omega_n t}$ entsteht. Eine entsprechende Formel können wir für den Zustand $\psi_m(\mathfrak{r}, t)$ schreiben, der unter der Einwirkung des gleichen Lichtes aus dem Zustand $\psi_m^0(\mathfrak{r})\, e^{-i\omega_m t}$ entsteht. Statt (92, 18) haben wir dann für das dem Übergang von m nach n

[1]) ROSHDESTWENSKI wandte eine besondere „Hakenmethode" an. Siehe D. S. ROSHDESTWENSKI: Zur Untersuchung der anomalen Brechung in Natriumdämpfen. J. Russ. fiz.-chim. Obšč., Ser. fiz. (1910) 42.

[2]) LADENBURG, R.: Z. Phys. 65 (1930) 167.

[3]) LADENBURG, R., und A. CARST: Z. Phys. 48 (1928) 192.

entsprechende Moment $\mathfrak{p}_{mn}(t)$ folgende Formel:

$$\mathfrak{p}_{mn}(t) = -e \int \psi_m^*(\mathfrak{r}, t)\, \mathfrak{r} \psi_n(\mathfrak{r}, t)\, d\tau . \tag{93, 1}$$

Setzen wir hier die Funktion $\psi_n(\mathfrak{r}, t)$ aus (92, 17) und entsprechend $\psi_m^*(\mathfrak{r}, t)$ ein, so bekommen wir

$$\mathfrak{p}_{mn}(t) = \mathfrak{D}_{mn} e^{i\omega_{mn}t} + e^{i(\omega_{mn}+\omega)t}\, \mathfrak{D}_{mn}^{(+)} + e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}\, \mathfrak{D}_{mn}^{(-)}, \tag{93, 2}$$

wo

$$\mathfrak{D}_{mn}^{(+)} = -\frac{1}{2h} \sum_k \left(\frac{\mathfrak{E}_0 \mathfrak{D}_{kn} \cdot \mathfrak{D}_{mk}}{\omega_{nk} - \omega} + \frac{\mathfrak{E}_0 \mathfrak{D}_{mk} \cdot \mathfrak{D}_{kn}}{\omega_{mk} + \omega} \right), \tag{93, 3}$$

$$\mathfrak{D}_{mn}^{(-)} = -\frac{1}{2h} \sum_k \left(\frac{\mathfrak{E}_0 \mathfrak{D}_{kn} \cdot \mathfrak{D}_{mk}}{\omega_{nk} + \omega} + \frac{\mathfrak{E}_0 \mathfrak{D}_{mk} \cdot \mathfrak{D}_{nk}}{\omega_{mk} - \omega} \right). \tag{93, 3'}$$

Wir sehen somit, daß neben dem von uns bereits vorhin behandelten elektrischen Moment $\mathfrak{D}_{mn}$, das periodisch mit der Frequenz ω_{mn} von der Zeit abhängt, noch zwei weitere, zusätzliche, vom Licht induzierte elektrische Momente (93, 3) und (93, 3′) auftreten, deren Schwingungsfrequenzen *kombinierte Frequenzen* $\omega_{mn} \pm \omega$ sind. Wie wir wissen, bestimmt das elektrische Moment $\mathfrak{D}_{mn}$ die Emission und Absorption bei den Übergängen $E_m \rightleftarrows E_n$. Die von uns erhaltenen Zusatzmomente $\mathfrak{D}_{mn}^{(+)}$ und $\mathfrak{D}_{mn}^{(-)}$ bedingen die Streuung des einfallenden Lichts, aber mit veränderter Frequenz. Diese veränderten Frequenzen stellen die Summe oder Differenz der Frequenz des einfallenden Lichts mit einer der Eigenfrequenzen $\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h}$ des Systems dar.

Um die Intensität dieses gestreuten Lichts zu bestimmen, wenden wir das Korrespondenzprinzip an, wonach das Atom bei Emission oder Absorption von Licht wie eine Gesamtheit von Oszillatoren zu behandeln ist. Nach (93, 2) haben wir jetzt drei solcher Oszillatoren. Der erste von ihnen wurde bereits im § 88 untersucht, die beiden anderen,

$$\mathfrak{D}_{mn}^{(+)} e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} \quad \text{und} \quad \mathfrak{D}_{mn}^{(-)} e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}, \tag{93, 4}$$

geben nach der Formel (88, 16) für die vom Oszillator pro Sekunde ausgestrahlte mittlere Energie folgende Intensitäten für die Emission der Frequenzen $\omega' = \omega_{mn} + \omega$ und $\omega' = \omega_{mn} - \omega$:

$$\frac{dE'}{dt} = \frac{4(\omega_{mn} + \omega)^4}{3c^3} |\mathfrak{D}_{mn}^{(+)}|^2, \tag{93, 5}$$

$$\frac{dE''}{dt} = \frac{4(\omega_{mn} - \omega)^4}{3c^3} |\mathfrak{D}_{mn}^{(-)}|^2, \tag{93, 5'}$$

wo $\mathfrak{D}_{mn}^{(+)}$ und $\mathfrak{D}_{mn}^{(-)}$ durch die Ausdrücke (93, 3) und (93, 3′) gegeben sind und von der Intensität des einfallenden Lichts abhängen. Unter Zuhilfenahme des Energiesatzes können wir auf Grund der Vorstellung von Lichtquanten die erhaltene Streuung als solche mit geänderter Frequenz deuten. Das Atom möge sich im Zustand n befinden und die Energie E_n besitzen. Nun „stößt"

ein Lichtquant mit der Frequenz ω (mit der Energie $\varepsilon = \hbar\omega$) mit dem Atom zusammen. Als Folge des Zusammenstoßes kann ein Teil der Energie des Quants zur Anregung des Atoms (zum Übergang in den Zustand $E_m > E_n$) verbraucht werden. Dann wird das gestreute Quant die Energie

$$\varepsilon'' = \hbar\omega'' = \hbar\omega - (E_m - E_n)$$

und die Frequenz $\omega'' = \omega - \omega_{mn}$, $\omega > \omega_{mn} > 0$ besitzen (Abb. 64a).

Befindet sich aber das Atom im Zustand $E_m > E_n$, dann kann das gestreute Quant vom Atom, das in den niedrigeren Zustand E_n übergeht,

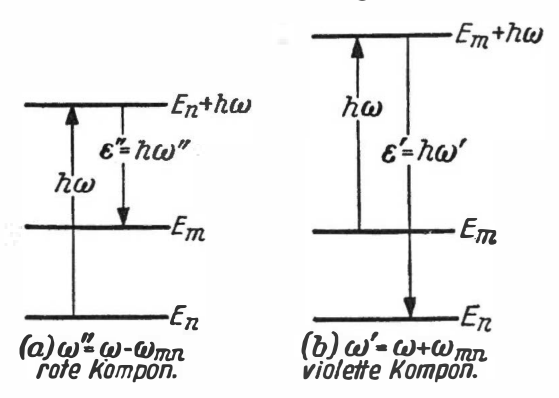


Abb. 64. Schema der Übergänge bei der kombinierten Lichtstreuung

Energie erhalten. In diesem Fall wird die Energie des gestreuten Lichtquants (Abb. 64b)

$$\varepsilon' = \hbar\omega' = \hbar\omega + (E_m - E_n)$$

sein und die Frequenz $\omega' = \omega + \omega_{mn}$, wo $\omega_{mn} > 0$. Die Intensitäten der Frequenzen ω' und ω'' ergeben sich aus den Formeln (93, 5) und (93, 5'). Wir sehen, daß die Anwendung des Energiesatzes keine Streuung mit Frequenzen $\omega'' < 0$ zwischen einem quantenmechanischen System und Strahlung zuläßt. Diese Schlußfolgerung geht nicht unmittelbar aus der Formel (93, 5) hervor und stellt, soweit wir innerhalb des Rahmens des Korrespondenzprinzips bleiben, eine spezielle Forderung dar.[1])

Um die absoluten Streuintensitäten mit den Frequenzen ω' und ω'' zu finden, müssen wir (93, 5) mit der Zahl N_m der Atome multiplizieren, die sich im Zustand m befinden, und (93, 5') mit der Zahl N_n der Atome im Zustand n. Die Frequenzen ω' sind größer als ω. Darum werden sie oft die „violetten" Komponenten der gestreuten kombinierten Strahlung und $\omega'' < \omega$ die „roten" Komponenten genannt. Folglich erhalten wir endgültig für die Intensitäten der violetten Komponenten

$$I' = N_m \frac{4(\omega + \omega_{mn})^4}{3c^3} |\mathfrak{D}_{mn}^{(+)}|^2 \qquad (93,6)$$

[1]) In der Quantentheorie der Strahlung ergibt sich dieser Schluß von selbst, siehe [48].

und für die Intensitäten der roten Komponenten

$$I'' = N_n \frac{4(\omega - \omega_{mn})^4}{3c_4} |\mathfrak{D}_{mn}^{(-)}|^2. \qquad (93, 6')$$

Das Verhältnis dieser Intensitäten ist

$$\frac{I'}{I''} = \frac{N_m(\omega + \omega_{mn})^4 \cdot |\mathfrak{D}_{mn}^{(+)}|^2}{N_n(\omega - \omega_{mn})^4 \cdot |\mathfrak{D}_{mn}^{(-)}|^2}. \qquad (93, 7)$$

Die kombinierte Streuung wurde an festen Körpern von LANDSBERG und MANDELSTAM und an Flüssigkeiten von RAMAN experimentell festgestellt. In beiden Fällen stellten die Frequenzen ω_{mn} Schwingungsfrequenzen dar. In RAMANS Versuchen waren es Schwingungsfrequenzen von Flüssigkeitsmolekülen. Bei den Versuchen von MANDELSTAM und LANDSBERG handelte es sich bei den Frequenzen ω_{mn} um die Frequenzen der Molekularschwingungen eines Kristalls. Von besonderer Wichtigkeit war für diese Versuche die Schlußfolgerung aus der Formel für das Verhältnis $I' : I''$, daß die Intensität der violetten Komponenten mit der Temperatur zunehmen muß. Denn die Zahl der angeregten Schwingungszustände N_m eines Kristalls nimmt mit der Temperatur T nach dem Gesetz

$$N_m \sim \frac{1}{e^{\frac{h\omega_{mn}}{kT}} - 1}$$

zu, und dementsprechend muß auch die Intensität der violetten Komponenten im Spektrum der kombinierten Streuung zunehmen. Diese Schlußfolgerung der Theorie wurde durch den Versuch bestätigt.

Die Schwingungsfrequenzen eines Moleküls werden durch seine Struktur bestimmt. Die Untersuchung von Molekularschwingungen ist daher ein Mittel für das Studium des Molekülaufbaus. Diese Frequenzen liegen im ultraroten Bereich, und viele Molelülschwingungen werden überhaupt nicht von Änderungen des elektrischen Moments begleitet (optisch inaktive Schwingungen). Diese beiden Tatsachen erschweren die unmittelbare Erforschung molekularer Schwingungsfrequenzen.

Die kombinierte Streuung beseitigt diese Schwierigkeiten in erheblichem Maß. Bei der Untersuchung der kombinierten Streuung können wir sichtbares Licht erhalten und aus seinen Frequenzänderungen die Frequenz der Molekülschwingungen unabhängig davon bestimmen, ob sie optisch aktiv sind oder nicht. Die Erforschung der kombinierten Streuung stellt gegenwärtig ein großes Gebiet der physikalischen Wissenschaft dar.

Einzelheiten bezüglich dieser Erscheinung findet der Leser in der bereits zitierten Arbeit von G. PLACZEK.

§ 94. Die Berücksichtigung der Phasenänderung des elektromagnetischen Feldes innerhalb des Atoms. Die Quadrupolstrahlung

Alle unsere bisherigen Berechnungen setzten voraus, daß wir es mit Licht zu tun haben, dessen Wellenlänge λ größer ist als die räumliche Ausdehnung a des Systems.

Es ist nicht schwer, die Theorie der Wechselwirkung zwischen Atom und Strahlung so zu modifizieren, daß man sich von der Voraussetzung $\lambda \gg a$ befreien kann. Dazu muß man von dem HAMILTONoperator (27, 9) ausgehen, der das Verhalten des Elektrons in einem beliebigen elektromagnetischen Feld beschreibt (wobei wir die geringe Wechselwirkung zwischen dem Elektronenspin und der Lichtwelle vernachlässigen können).

Das Vektorpotential kann für die Lichtwelle stets so gewählt werden, daß $\operatorname{div} \mathfrak{A} = 0$ und das skalare Potential $\varphi \equiv 0$ ist. Damit berechnet sich das Feld der Lichtwelle nach der Formel

$$\mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t}; \quad \mathfrak{H} = \operatorname{rot} \mathfrak{A}. \tag{94, 1}$$

Vernachlässigt man außerdem (als von zweiter Ordnung klein) in (27, 9) die Größe $\mathfrak{A}^2$, so kann man den HAMILTONoperator (27, 9) auf folgende Form bringen:

$$\boldsymbol{H} = \frac{\mathfrak{p}^2}{2\mu} + U + \frac{e}{\mu c}\mathfrak{A}\mathfrak{p} = \boldsymbol{H}^0 + \frac{e}{\mu c}\mathfrak{A}\mathfrak{p}. \tag{94, 2}$$

Die Störung ist (in erster Näherung)

$$\boldsymbol{V}(\mathfrak{r}, t) = \frac{e}{\mu c}\mathfrak{A}\mathfrak{p} = -\frac{ihe}{\mu c}\mathfrak{A}\nabla. \tag{94, 3}$$

Das Vektorpotential stellen wir als FOURIERintegral dar:

$$\mathfrak{A}(\mathfrak{r}, t) = \int \mathfrak{A}_0(\omega)\, e^{-i(\omega t - \mathfrak{k}\mathfrak{r})} d\omega, \tag{94, 3'}$$

wo $\mathfrak{k}$ der Wellenvektor ist.[1]) Dann ist die zur Frequenz ω_{mn} gehörende FOURIERkomponente des Matrixelements der Störung

$$V_{mn}(\omega_{mn}) = -\frac{ihe}{\mu c}\mathfrak{A}_0(\omega_{mn}) \int \psi_m^* e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} \cdot \nabla \psi_n \, d\tau. \tag{94, 4}$$

Nach (94, 1) ist

$$\mathfrak{A}_0(\omega_{mn}) = +\frac{ic}{\omega_{mn}}\left|\mathfrak{E}_0(\omega_{mn})\right| \mathfrak{e},$$

wo $\mathfrak{E}_0(\omega_{mn})\, \mathfrak{e}$ die FOURIERkomponente des elektrischen Feldes ist.

Daher gilt

$$|V_{mn}(\omega_{mn})|^2 = |\mathfrak{E}_0(\omega_{mn})|^2 \frac{h^2 e^2}{\mu^2 \omega_{mn}^2}\left|\mathfrak{e}\int \psi_m^* e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} \cdot \nabla \psi_n \, d\tau\right|^2. \tag{94, 5}$$

---

[1]) Wir wollen annehmen, daß in (94, 3) die Richtung der einzelnen Partialwellen und ihre Polarisation gleich sind.

Setzt man diesen Ausdruck in die Formel (87, 6) für die Übergangswahrscheinlichkeit ein und geht man von $|\mathfrak{E}_0(\omega_{mn})|^2$ zur Strahlungsdichte genauso über, wie das im § 87 getan wurde, so erhält man die Übergangswahrscheinlichkeit pro Sekunde in folgender Form:

$$p_{mn} = \frac{4\pi^2}{h^2} |\mathfrak{c}\, \mathfrak{D}_{mn}(\mathfrak{k})|^2 \varrho(\omega_{mn}), \tag{94, 6}$$

worin

$$\mathfrak{D}_{mn}(\mathfrak{k}) = \frac{he}{\mu\,\omega_{mn}} \int \psi_m^* e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} \cdot \nabla \psi_n \, d\tau. \tag{94, 7}$$

Die Formel (94, 6) ist analog der Formel (87,16). Man kann aus ihr die EINSTEINkoeffizienten $b_{n\alpha}^m$, $b_{m\alpha}^n$, $a_{m\alpha}^n$ für den Fall kurzer Wellen erhalten.

Der Unterschied zwischen (87,16) und (94, 6) besteht darin, daß in der ersten Formel $\mathfrak{D}_{mn}$ die Bedeutung eines vom Charakter der Strahlung unabhängigen und durch die Eigenschaften des Atomsystems bestimmten elektrischen Moments besitzt, während der Vektor $\mathfrak{D}_{mn}(\mathfrak{k})$ vom Wellenvektor $\mathfrak{k}$ der Strahlung abhängt. Wir erhalten daher andere EINSTEINkoeffizienten als für die Dipolstrahlung (wobei aber ihre allgemeinen, im § 5 festgestellten Eigenschaften unverändert bleiben). Zugleich damit wird sich auch die Winkelverteilung der Strahlung, ihre Polarisation und Frequenzabhängigkeit ändern.

Die von uns im § 89 gezogene Schlußfolgerung, daß ein quantenmechanisches System mit einer Strahlung wie ein Oszillatorensystem in Wechselwirkung steht, bleibt für die Emission einer beliebigen Wellenlänge gültig. Der Fall langer Wellen ($\lambda \gg a$) unterscheidet sich vom Fall kurzer Wellen ($\lambda \ll a$) nur darin, daß im ersten Fall das System als eine Gesamtheit von Dipolen mit den Momenten $\mathfrak{D}_{mn} e^{i\omega_{mn}t}$ betrachtet werden kann, während im Falle kurzer Wellen die Änderung der Wellenphase innerhalb des Systems nicht mehr vernachlässigt werden darf und das quantenmechanische System in bezug auf die Wechselwirkung mit der Strahlung einem System von Oszillatoren mit den Frequenzen ω_{mn} gleichgesetzt wird, deren räumliche Ausdehnungen kleiner als die Wellenlänge sind. In diesem Falle ist es richtiger, von einer Gesamtheit von Strömen und Ladungen zu sprechen, die im Raum verteilt sind und periodisch von der Zeit abhängen mit den Frequenzen ω_{mn}. Für lange Wellen kann die Phasenänderung innerhalb des Atoms vernachlässigt und $e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}$ in der Gleichung (94, 7) nach Potenzen von $\mathfrak{k}\mathfrak{r}$ entwickelt werden, und zwar: $e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} = 1 + i \cdot \mathfrak{k}\mathfrak{r} + \cdots$. Da die Funktionen ψ_m^0 und ψ_n^0 nur innerhalb des Atoms merklich von Null verschieden sind, so bedeutet diese Zerlegung eine solche nach $ka = \frac{2\pi a}{\lambda}$, dem Verhältnis zwischen der räumlichen Ausdehnung des Atoms a und der Wellenlänge λ. Wir erhalten dann aus (94, 7)

$$\mathfrak{D}_{mn}(\mathfrak{k}) = \frac{he}{\mu\,\omega_{mn}} \int \psi_m^{0*} \nabla \psi_n^0 \, d\tau + \frac{ihe}{\mu\,\omega_{mn}} \int \psi_m^{0*} (\mathfrak{k}\mathfrak{r}) \nabla \psi_n^0 \, d\tau + \cdots$$

$$= \mathfrak{D}_{mn}^{(1)} + \mathfrak{D}_{mn}^{(2)} + \cdots. \tag{94, 8}$$

Das erste Glied $\mathfrak{D}_{mn}^{(1)}$ lautet

$$\mathfrak{D}_{mn}^{(1)} = \frac{\hbar e}{\mu \omega_{mn}} \int \psi_m^{0*} \nabla \psi_n^0 d\tau = -\frac{e}{i\mu\omega_{mn}} \mathfrak{p}_{mn}, \tag{94, 9}$$

wo $\mathfrak{p}_{mn}$ das Matrixelement des Impulsoperators ist. Auf Grund der Bewegungsgleichungen haben wir

$$\mathfrak{p}_{mn} = i\mu\, \omega_{mn}\, \mathfrak{r}_{mn}, \tag{94, 10}$$

wo $\mathfrak{r}_{mn}$ das Matrixelement des Radiusvektors ist. Folglich ist

$$\mathfrak{D}_{mn}^{(1)} = \mathfrak{D}_{mn}, \tag{94, 11}$$

d. h., wir erhalten für lange Wellen aus (94, 6) in erster Näherung die Formel (87,16) für die Dipolstrahlung. Ist $\mathfrak{D}_{mn} \neq 0$, so kann das zweite Glied $\mathfrak{D}_{mn}^{(2)}$ vernachlässigt werden. In jenen Fällen, wo $\mathfrak{D}_{mn}$ infolge der Auswahlregeln gleich Null ist, kann das zweite Glied in (94, 8) doch von Null verschieden sein. Bei $\mathfrak{D}_{mn} = 0$ wird die Strahlung durch das zweite Glied $\mathfrak{D}_{mn}^{(2)}$ bestimmt werden. Wir werden zeigen, daß die mit diesem Zusatzglied verknüpfte Strahlung aus einer elektrischen Quadrupol- und magnetischen Dipolstrahlung zusammengesetzt ist.

Nach (94, 8) kann $\mathfrak{D}_{mn}^{(2)}$ in folgender Form geschrieben werden:

$$\mathfrak{D}_{mn}^{(2)} = -\frac{e}{\omega_{mn}} \left(\mathfrak{k}\mathfrak{r} \cdot \frac{\mathfrak{p}}{\mu}\right)_{mn}, \tag{94, 12}$$

d. h., es kann durch das Matrixelement des Operators

$$\mathfrak{k}\mathfrak{r} \cdot \frac{\mathfrak{p}}{\mu} = \mathfrak{k}\mathfrak{r} \cdot \frac{d\mathfrak{r}}{dt}$$

ausgedrückt werden. Dieser Operator kann auf folgende Form gebracht werden:

$$\mathfrak{k}\mathfrak{r} \cdot \frac{d\mathfrak{r}}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d}{dt}(\mathfrak{k}\mathfrak{r} \cdot \mathfrak{r}) - \frac{1}{2}\mathfrak{k} \times \left(\mathfrak{r} \times \frac{d\mathfrak{r}}{dt}\right). \tag{94, 13}$$

Gehen wir von den Operatoren zu den Matrixelementen über und benutzen wir den Umstand, daß

$$\mathfrak{r} \times \frac{d\mathfrak{r}}{dt} = \frac{1}{\mu}\mathfrak{r} \times \mathfrak{p} = \frac{1}{\mu}\mathfrak{m},$$

wo $\mathfrak{m}$ der Operator des Bahndrehimpulses ist, so erhalten wir

$$\frac{1}{\mu}(\mathfrak{k}\mathfrak{r} \cdot \mathfrak{p})_{mn} = \frac{i\,\omega_{mn}}{2}(\mathfrak{k}\mathfrak{r} \cdot \mathfrak{r})_{mn} - \frac{1}{2\mu}(\mathfrak{k} \times \mathfrak{m})_{mn}. \tag{94, 14}$$

Setzen wir dieses Ergebnis in (94, 12) ein und berücksichtigen, daß $\frac{\mathfrak{k}}{\omega_{mn}} = \frac{\mathfrak{n}}{c}$, wo $\mathfrak{n}$ der Einheitsvektor in der Fortpflanzungsrichtung der Strahlung

ist $\left(\text{man denke daran, daß } \frac{|\mathfrak{k}|}{\omega} = \frac{1}{c},\ \omega = \omega_{mn}\right)$ sowie die Gleichung $-\frac{e}{2\mu c}\mathfrak{m} = \mathfrak{M}$ ($\mathfrak{M}$, das magnetische Moment des Atoms), so bekommen wir

$$\mathfrak{D}^{(2)}_{mn} = -i\frac{e}{2}(\mathfrak{k}\mathfrak{r}\cdot\mathfrak{r})_{mn} - \mathfrak{n}\times(\mathfrak{M})_{mn}. \tag{94, 15}$$

Hier kann das erste Glied als Produkt des Vektors $-i\mathfrak{k}$ mit dem Matrixelement des Tensors zweiter Stufe

$$\mathfrak{Q} = \begin{vmatrix} \frac{e}{2}x^2 & \frac{e}{2}xy & \frac{e}{2}xz \\ \frac{e}{2}yx & \frac{e}{2}y^2 & \frac{e}{2}yz \\ \frac{e}{2}zx & \frac{e}{2}zy & \frac{e}{2}z^2 \end{vmatrix} \equiv \frac{e}{2}\mathfrak{r}\cdot\mathfrak{r} \tag{94, 16}$$

dargestellt werden. Dieser Tensor heißt das *Quadrupolmoment des Atoms*. Mit seiner Hilfe erhält (94, 15) die Form

$$\mathfrak{D}^{(2)}_{mn} = -i(\mathfrak{k}\mathfrak{Q}_{mn}) + (\mathfrak{n}\times\mathfrak{M})_{mn}. \tag{94, 17}$$

Das erste Glied bestimmt die elektrische Quadrupol-, das zweite die magnetische Dipolstrahlung.

Benutzen wir die Auswahlregel für die Dipolstrahlung $l' = l \pm 1$ (vgl. § 90) und die Regel für die Multiplikation von Matrizen, dann lassen sich die Auswahlregeln für die Quadrupolstrahlung leicht finden. Wir haben

$$(x^2)_{l'l} = \sum_{l''}(x)_{l'l''}(x)_{l''l},$$

und, da $l'' = l \pm 1$, $l' = l'' \pm 1$, so ist $l' = l$ oder $l \pm 2$.

Das gleiche Ergebnis erhält man auch für die übrigen Tensorkomponenten. Die Auswahlregel für die Quadrupolstrahlung lautet somit $l' = l$ oder $l' = l \pm 2$. Was die magnetische Strahlung betrifft, so ist die Matrix des Operators $\mathfrak{M}$ diagonal in bezug auf l. Man erhält die Magnetstrahlung bei Übergängen mit Änderung der magnetischen Quantenzahl m, d. h., die Auswahlregel wird lauten:

$$l' = l, \qquad m' = m \pm 1.$$

Die Intensität der Quadrupolstrahlung ist bedeutend geringer als die Intensität der Dipolstrahlung (wenn letztere besteht). Denn $\mathfrak{D}^{(2)}_{mn}$ ist ja rund $\frac{2\pi a}{\lambda}$ mal kleiner als das nicht verschwindende Dipolmoment. Daher ist die Übergangswahrscheinlichkeit mit Quadrupolstrahlung der Größenordnung nach $\left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right)^2$ mal kleiner als die Übergangswahrscheinlichkeit mit Dipolstrahlung. Dementsprechend ist auch die Lebensdauer eines Atoms im an-

geregten Zustand, wenn eine Dipolstrahlung unmöglich ist, $\left(\frac{\lambda}{2\pi a}\right)^2$ mal größer als die Lebensdauer bei nichtverbotenem Dipolübergang, die wir in § 88 zu etwa 10^{-8} s abgeschätzt hatten. Daraus folgt bei sichtbarem Licht von $\lambda \approx 5 \cdot 10^3$ Å und $a \approx 1$ Å die Lebensdauer τ im angeregten Zustand, aus dem ein Übergang in den niedrigeren nur mittels Quadrupolstrahlung möglich ist, zu etwa 10^{-2} s. Solche Atomzustände werden *metastabile Zustände* genannt.

Da das magnetische Moment des Atoms bedeutend kleiner als das elektrische Moment ist, so führt die magnetische Strahlung zu einer sehr geringen Übergangswahrscheinlichkeit, d. h. ebenfalls zu metastabilen Niveaus.

Somit können bei Quadrupolstrahlung metastabile Zustände nur dann vorkommen, wenn die Dipolstrahlung durch die Auswahlregeln verboten ist.

In Atomkernen, die γ-Strahlen emittieren, ist das Verbot der Dipolstrahlung die Regel. Die Emission von γ-Strahlen ist daher oft durch das elektrische Quadrupolmoment oder magnetische Dipolmoment des Kerns bedingt.[1])

§ 95. Der photoelektrische Effekt

In diesem Paragraphen behandeln wir die Theorie des photoelektrischen Effekts an Atomen. Unsere Aufgabe besteht darin, die Wahrscheinlichkeit der Ionisierung des Atoms unter dem Einfluß einer Lichtwelle zu berechnen und die Winkelverteilung der emittierten Elektronen zu bestimmen. Es handelt sich somit um den Übergang des Elektrons vom Grundzustand (dem niedrigsten Niveau des diskreten Spektrums) in die Niveaus des kontinuierlichen Spektrums.

Wir bezeichnen die Energie des Grundzustands mit $E_0 (E_0 < 0)$ und die zugehörige Wellenfunktion mit $\psi_0(\mathfrak{r})$. Die zur Energie E gehörenden Wellenfunktionen des kontinuierlichen Spektrums können wegen der starken Entartung auf verschiedene Art gewählt werden. Sie müssen aber ein vollständiges System orthogonaler Funktionen bilden. Wir wählen solche Funktionen, wie wir sie in der Theorie der elastischen Stöße kennengelernt haben, d. h. die Überlagerung einer ebenen Welle mit einem bestimmten Elektronenimpuls $\mathfrak{p}(p_x, p_y, p_z)$ mit der vom Atom gestreuten Welle. Für große Abstände vom Atom werden diese Wellenfunktionen folgende Form (vgl. § 77) haben:

$$\psi_{p_x p_y p_z}(\mathfrak{r}) = \text{const}\left(e^{\frac{i(p_x x + p_y y + p_z z)}{\hbar}} + f_{p_x p_y p_z}(\vartheta, \varphi)\,\frac{e^{-ikr}}{r}\right), \tag{95, 1}$$

wo k die Wellenzahl ist. Funktionen dieser Art stellen eine der möglichen Formen von Wellenfunktionen stationärer Zustände des kontinuierlichen Spektrums dar. Die Energie E des Zustands (95, 1) wird sein:

$$E = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \tag{95, 2}$$

[1]) Einzelheiten hierzu siehe das Buch [1].

Wir betrachten die Funktion (95, 1) als auf $\delta(p_x - p'_x)\,\delta(p_y - p'_y)\,\delta(p_z - p'_z)$ normiert. Die Störung, welche die Übergänge hervorruft, wählen wir entsprechend (94, 3) in der Form

$$V(\mathfrak{r}, t) = -\frac{ihe}{\mu c}\mathfrak{A}\nabla\,, \tag{95, 3}$$

wo $\mathfrak{A}$ das Vektorpotential der Lichtwelle ist. Die Welle nehmen wir als monochromatisch an und wählen $\mathfrak{A}$ in der Form

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{2}\mathfrak{A}_0 e^{i(\omega t - \mathfrak{k}\mathfrak{r})} + \frac{1}{2}\mathfrak{A}_0 e^{-i(\omega t - \mathfrak{k}\mathfrak{r})}, \tag{95, 4}$$

wo $\mathfrak{k}$ der Wellenvektor der Welle ist. Da es sich um eine transversale Welle handelt, ist div $\mathfrak{A} = 0$, d. h.

$$\mathfrak{A}_0\mathfrak{k} = 0. \tag{95, 5}$$

Um die uns interessierende Übergangswahrscheinlichkeit zu berechnen, können wir unmittelbar die Formel (84, 24) anwenden, da diese für Übergänge aus dem diskreten in das kontinuierliche Spektrum unter dem Einfluß einer zeitlich periodischen Störung gilt.

Fassen wir E in (84, 24) als die Energie E_0 des Grundzustands des Atoms auf und den Impuls $p_x, p_y, p_z (p, \vartheta, \varphi)$ als den Impuls des Photoelektrons, so haben wir nach (95, 3), (95, 4) und (84, 12) die Größe

$$V_{E,\vartheta,\varphi;0} = V_{p_x,p_y,p_z;0} = -\frac{ihe}{2\mu c}\mathfrak{A}_0\int \psi^*_{p_x p_y p_z} e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\nabla\,\psi_0\,dx\,dy\,dz \tag{95, 6}$$

als Matrixelement der Störung zu nehmen. Dann ist die Wahrscheinlichkeit für den Übergang des Elektrons aus dem Zustand E_0 in den Zustand $E = E_0 + h\,\omega$ mit einem innerhalb des Raumwinkels $d\Omega$ liegenden Impuls pro Sekunde

$$P_0(E, \vartheta, \varphi)\,d\Omega = \frac{2\pi}{h}\,\frac{(2\mu)^{\frac{3}{2}}}{2}\,(E_0 + h\,\omega)^{\frac{1}{2}}\,|V_{p_x p_y p_z;\,0}|^2\,d\Omega, \tag{95, 7}$$

wobei hier nur solche Impulswerte p_x, p_y, p_z einzusetzen sind, die der Resonanzbedingung

$$E = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = E_0 + h\,\omega \tag{95, 8}$$

genügen. Übergänge in andere Niveaus von E sind unmöglich. Berücksichtigen wir, daß $E_0 = -I$, wo I die Ionisierungsarbeit ist, so lautet (95, 8)

$$\frac{p^2}{2\mu} = h\,\omega - I. \tag{95, 9}$$

Das ist die EINSTEINsche *Gleichung für den Photoeffekt am Atom.*

Um den endgültigen Ausdruck für $P_0(E, \vartheta, \varphi)$ zu erhalten, müssen wir das Matrixelement (95, 6) berechnen. Zu diesem Zweck müssen wir die Wellen-

funktion des Ausgangszustands ψ_0 und die Funktion $\psi_{p_x p_y p_z}$ des kontinuierlichen Spektrums kennen. Nehmen wir an, wir interessieren uns für den Photoeffekt der K-Schale (dann ist $-E_0 = I$ das Ionisierungspotential der K-Schale). Diese Schale liegt nahe am Atomkern, und wir können daher (unter Vernachlässigung der Wechselwirkung der beiden K-Elektronen) für ψ_0 die COULOMBeigenfunktion des Grundzustandes ($E = E_0$) nehmen.

Das gibt ($n = 1, l = m = 0$)

$$\psi_0 = \psi_{100} = \left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{Zr}{a}}, \qquad (95, 10)$$

wo Z die Kernladungszahl und a der Radius der ersten BOHRschen Bahn ist.

Eine solche Funktion ist der wirklichen sehr gut angenähert. Wir beschränken uns bei den Funktionen des kontinuierlichen Spektrums auf eine sehr grobe Näherung, und zwar vernachlässigen wir die Veränderung der ebenen Welle in der Nähe des Atoms infolge der Einwirkung seines Feldes und nehmen dementsprechend an Stelle der genauen Funktion die von der Einwirkung des Atomfeldes unbeeinflußte ebene Welle

$$\psi_{p_x p_y p_z} = \frac{e^{i\frac{p_x x + p_y y + p_z z}{h}}}{(2\pi h)^{\frac{3}{2}}}. \qquad (95, 11)$$

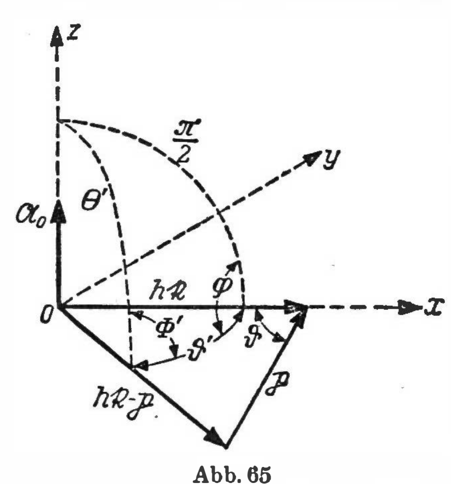


Abb. 65
Die Lage der Vektoren $\mathfrak{A}_0$, $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{p}$ beim Photoeffekt

(In der p-Darstellung auf die δ-Funktion normiert.) Eine solche Näherung eignet sich wenig zur genaueren Berechnung, aber immerhin werden dabei die wesentlichen Kennzeichen beschrieben. Sie wird um so genauer, je größer die Energie des Photoelektrons ist, d. h., wenn $E \gg -E_0 = I$, stellt sie eine gute Näherung dar. Bei diesen Funktionen für das kontinuierliche Spektrum läßt sich das Matrixelement (95, 6) ohne große Schwierigkeiten berechnen. Setzen wir (95, 10) und (95, 11) in (95, 6) ein, so erhalten wir

$$V_{p_x p_y p_z; 0} = -\frac{ihe}{2\mu c} \cdot \frac{1}{(2\pi h)^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \int e^{i\left(\mathfrak{k}\mathfrak{r} - \frac{\mathfrak{p}\mathfrak{r}}{h}\right)} \mathfrak{A}_0 \left(\nabla e^{-\frac{Zr}{a}}\right) dx\,dy\,dz. \qquad (95, 12)$$

Die Welle möge sich in der Richtung der x-Achse fortpflanzen und der elektrische Vektor (d. h. auch die Polarisation) in die Richtung der z-Achse fallen; dann weist der Vektor $\mathfrak{k}$ in die x-Richtung und $\mathfrak{A}_0$ in die z-Richtung. Also ist $\mathfrak{A}_0 = (0, 0, A_0)$ und folglich

$$V_{p_x p_y p_z; 0} = \frac{ihe}{2\mu c} \frac{1}{(2\pi h)^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} A_0 \frac{Z}{a} \int e^{i\left(\mathfrak{k} - \frac{\mathfrak{p}}{h}\right)\mathfrak{r}} \cdot \frac{z}{r} e^{-\frac{Zr}{a}} dx\,dy\,dz. \qquad (95,12')$$

Die Lage der Vektoren $\mathfrak{k}$, $\mathfrak{p}$ und $\mathfrak{A}_0$ ist in Abb. 65 wiedergegeben. Um die Integration in (95, 12′) durchzuführen, betrachten wir den Vektor $h\mathfrak{k} - \mathfrak{p}$ als Achse des Polarkoordinatensystems Θ, Φ. Es ist

$$z = (\mathfrak{r})_z = r \cos(\overrightarrow{0z}, \mathfrak{r}) .$$

Hat die z-Achse in diesem System die Polarkoordinaten Θ', Φ' und hat der Vektor $\mathfrak{r}$ die Polarkoordinaten Θ, Φ, so ist der Kosinus des Winkels zwischen $\overrightarrow{0z}$ und $\mathfrak{r}$

$$\cos(\overrightarrow{0z}, \mathfrak{r}) = \cos\Theta \cos\Theta' + \sin\Theta \sin\Theta' \cos(\Phi' - \Phi).$$

Der Winkel zwischen $h\mathfrak{k} - \mathfrak{p}$ und $\mathfrak{r}$ ist Θ. Daher können wir (95, 12′) wie folgt schreiben:

$$V_{p_x p_y p_z; 0} = \frac{ihe}{2\mu c} \frac{1}{(2\pi h)^{\frac{3}{2}}} \left|\frac{Z^3}{\pi a^3}\right|^{\frac{1}{2}} A_0 \frac{Z}{a} J, \qquad (95, 12'')$$

wo

$$\left. \begin{aligned} J = \int_0^\infty r^2\, dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin\Theta\, d\Theta\, d\Phi\, e^{i\left|\mathfrak{k} - \frac{\mathfrak{p}}{h}\right| r\cos\Theta - \frac{Zr}{a}} \\ \times [\cos\Theta \cos\Theta' + \sin\Theta \sin\Theta' \cos(\Phi' - \Phi)] . \end{aligned} \right\} \qquad (95, 13)$$

Das Integral von $\cos(\Phi - \Phi')$ über Φ ist offensichtlich Null, so daß

$$J = 2\pi \cos\Theta' \int_0^\infty r^2\, dr \int_0^\pi \sin\Theta\, d\Theta\, e^{i\left|\mathfrak{k} - \frac{\mathfrak{p}}{h}\right| r\cos\Theta - \frac{Zr}{a}} \cdot \cos\Theta . \qquad (95, 13')$$

Führen wir die Variable $\xi = \cos\Theta$ ein und bezeichnen $\left|\mathfrak{k} - \frac{\mathfrak{p}}{h}\right| r$ abkürzend mit q, so erhalten wir

$$J = 2\pi \cos\Theta' \int_0^\infty r^2 dr \int_{-1}^{+1} \xi\, d\xi\, e^{iq\xi - \frac{Zr}{a}}$$

und nach Ausführung der Integration endgültig

$$J = \cos\Theta' \frac{8\pi i \left|\mathfrak{k} - \frac{\mathfrak{p}}{h}\right|}{\left(\frac{Z^2}{a^2} + \left|\mathfrak{k} - \frac{\mathfrak{p}}{h}\right|^2\right)^2} . \qquad (95, 13'')$$

Jetzt müssen wir noch $\cos\Theta'$ durch Winkel in dem Koordinatensystem ausdrücken, in dem als Polarachse die Fortpflanzungsrichtung des Lichts (die x-Achse) gewählt ist. Der Winkel zwischen der durch die Vektoren $\mathfrak{p}$ und $\mathfrak{k} - \frac{\mathfrak{p}}{h}$ gebildeten Ebene und der zx-Ebene sei φ (s. Abb. 65). Bezeichnen wir außerdem noch den Winkel zwischen der x-Achse und $\mathfrak{p}$ mit ϑ, so erhalten wir aus dem sphärischen Dreieck mit den Seiten Θ', ϑ' und $\frac{\pi}{2}$

$$\cos\Theta' = \sin\vartheta' \cos\varphi$$

und aus dem Dreieck mit den Seiten $h\mathfrak{k}$, p, $h\mathfrak{k} - \mathfrak{p}$

$$\sin\vartheta' = \sin\vartheta \frac{p}{|h\mathfrak{k} - \mathfrak{p}|}.$$

Daher ist

$$J = \sin\vartheta \cos\varphi \frac{8\pi i p}{h\left(\frac{Z^2}{a^2} + \left|\mathfrak{k} - \frac{\mathfrak{p}}{h}\right|^2\right)^2}. \tag{95, 14}$$

Auf Grund von (95, 13″) ist aber

$$V_{p_x p_y p_z;\,0} = \frac{-8\pi e}{2\mu c} \frac{1}{(2\pi h)^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} A_0 \frac{Z}{a} \frac{p}{\left(\frac{Z^2}{a^2} + \left|\mathfrak{k} - \frac{\mathfrak{p}}{h}\right|^2\right)^2} \sin\vartheta \cos\varphi. \tag{95, 15}$$

Ferner gilt

$$\left|\mathfrak{k} - \frac{\mathfrak{p}}{h}\right|^2 = k^2 + \frac{p^2}{h^2} - \frac{2kp}{h}\cos\vartheta.$$

Mit Hilfe des Energiesatzes (95, 9) finden wir mit der Annahme, daß $\frac{p^2}{2\mu} \gg 1$ (das ist die Bedingung für die Anwendbarkeit unserer Näherung):

$$\frac{p^2}{2\mu c} = \frac{h\omega}{c} = hk.$$

Bezeichnen wir mit v die Geschwindigkeit des Elektrons $\frac{p}{\mu}$, so bekommen wir $hk = \frac{v}{2c} p$ und folglich

$$\left|\mathfrak{k} - \frac{\mathfrak{p}}{h}\right|^2 = \frac{p^2}{h^2}\left(1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta + \frac{v^2}{4c^2}\right).$$

Wir haben es hier mit einer nichtrelativistischen Theorie zu tun; die Anwendbarkeit unserer Formeln ist also nicht nur von seiten der kleinen Geschwindigkeiten $\left(\frac{\mu v^2}{2} \gg 1\right)$, sondern auch von seiten der großen eingeschränkt. Die Geschwindigkeit des Photoelektrons muß bedeutend geringer als die Lichtgeschwindigkeit c sein. Wir können daher die Glieder der Größenordnung $\frac{v^2}{c^2}$ vernachlässigen (ihre Berücksichtigung liegt jenseits der Grenzen der Anwendbarkeit einer nichtrelativistischen Theorie). Daher ist

$$\left|\mathfrak{k} - \frac{\mathfrak{p}}{h}\right|^2 = \frac{p^2}{h^2}\left(1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta\right). \tag{95, 16}$$

Wir bemerken noch, daß wir auch das Glied $\frac{Z^2}{a^2}$ gegenüber $\left|\mathfrak{k} - \frac{\mathfrak{p}}{h}\right|^2$ ver-

nachlässigen können. Denn es ist $\left|\mathfrak{k} - \frac{\mathfrak{p}}{h}\right|^2 \approx \frac{p^2}{h^2}$ und $a = \frac{h^2}{\mu e^2}$. Folglich ist

$$\frac{Z^2}{a^2} = \frac{Z^2 \mu^2 e^4}{h^4} = \frac{2\mu}{h^2} \frac{Z^2 \mu e^4}{2h^2}.$$

Nach der BALMERformel ist aber

$$\frac{Z^2 \mu e^4}{2h^2} = -E_0 = I,$$

d.h., die Bedingung $\frac{Z^2}{a^2} \ll \frac{p^2}{h^2}$ ist äquivalent mit $I \ll \frac{p^2}{2\mu}$. Somit können wir, wenn es sich um schnelle Photoelektronen handelt, tatsächlich in (95, 15) das Glied $\frac{Z^2}{a^2}$ im Nenner vernachlässigen.

Setzen wir (95, 16) in (95, 15) ein, so finden wir den endgültigen Ausdruck für das gesuchte Matrixelement:

$$V_{p_x p_y p_z; 0} = -\frac{4\pi e}{\mu c} \frac{1}{(2\pi h)^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{Z}{a} A_0 \frac{h^4 \sin\vartheta \cos\varphi}{p^3 \left(1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta\right)^2}. \qquad (95, 17)$$

Setzen wir schließlich diesen Wert des Matrixelements in den Ausdruck (95, 7) für die Wahrscheinlichkeit ein, so bekommen wir[1])

$$P_0(E, \vartheta, \varphi)\, d\Omega = \frac{2e^2 (2\mu)^{\frac{3}{2}} h^4}{\pi \mu^2 c^2} A_0^2 \left(\frac{Z}{a}\right)^5 \frac{(h\,\omega)^{\frac{1}{2}} \sin^2\vartheta \cos^2\varphi}{p^6 \left(1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta\right)^4} d\Omega. \qquad (95, 18)$$

An Stelle von A_0^2 können wir den Energiestrom des Lichtes einführen. Aus (95, 4) erhalten wir das elektrische Feld $\mathfrak{E}$:

$$\mathfrak{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} = -\frac{\omega}{c} \mathfrak{A}_0 \sin(\omega t - \mathfrak{k}\mathfrak{r}).$$

Die Größe des Magnetfeldes $\mathfrak{H}$ ist die gleiche, und da dieses senkrecht auf $\mathfrak{E}$ steht, so ist der POYNTINGsche Vektor dem Betrage nach

$$S = \frac{c}{4\pi} E H = \frac{c}{4\pi} \frac{\omega^2}{c^2} A_0^2 \sin^2(\omega t - \mathfrak{k}\mathfrak{r}).$$

Sein Mittelwert ist

$$\bar{S} = \frac{\omega^2 A_0^2}{8\pi c}; \quad A_0^2 = \frac{8\pi c}{\omega^2} \bar{S}. \qquad (95, 19)$$

[1]) Wir haben beim Übergang von (95, 7) die Anfangsenergie E_0 des Elektrons gegenüber $h\omega$ vernachlässigt.

Setzen wir diesen Wert von A_0^2 in (95, 18) ein, so finden wir

$$P_0(E, \vartheta, \varphi)\, d\Omega = \frac{16 e^2 (2\mu)^{\frac{3}{2}} h^4}{\mu^2 c} \frac{Z^5}{a^5} \frac{(h\omega)^{\frac{1}{2}}}{\omega^2 p^6} \frac{\sin^2\vartheta \cos^2\varphi}{\left(1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta\right)^4} \bar{S}\, d\Omega. \tag{95, 20}$$

Vereinigen wir alle Konstanten zu der neuen Konstanten b und berücksichtigen außerdem, daß $p^6 = (2\mu E)^3 = (2\mu h\omega)^3$, so erhalten wir

$$P_0(E, \vartheta, \varphi)\, d\Omega = b\,\omega^{-\frac{9}{2}} \frac{\sin^2\vartheta \cos^2\varphi}{\left(1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta\right)^4} \bar{S}\, d\Omega, \tag{95, 21}$$

wo

$$b = 4\sqrt{2}\, \frac{e^2}{hc}\, h^{\frac{5}{2}} \mu^{-\frac{7}{2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^5. \tag{95, 22}$$

Aus den von uns erhaltenen Formeln folgen die wesentlichsten Grundzüge der photoelektrischen Emission. Erstens ist die Zahl der Photoelektronen proportional der Intensität des einfallenden Lichts, während die Geschwindigkeit der Photoelektronen nach (95, 9) nur von der Frequenz ω des einfallenden Lichts abhängt. Wir erhalten also die Erklärung gerade jener Eigentümlichkeiten des Photoeffektes, die von der klassischen Theorie grundsätzlich unerklärbar waren. Ferner gibt die Formel (95, 21) die Winkelverteilung der Elektronen. Da der Winkel ϑ von der Fortpflanzungsrichtung des Lichts ab gezählt wird und φ vom elektrischen Vektor, das Maximum der Photoemission aber bei $\vartheta = \pm\frac{\pi}{2}$, $\varphi = 0$ liegt, bedeutet das, daß die größte Zahl der Photoelektronen in die z-Richtung, d.h. in die Richtung des elektrischen Vektors der Lichtwelle fliegt.

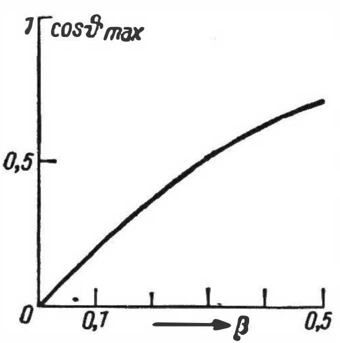


Abb. 66. Die Verschiebung des Maximums beim Photoeffekt. ϑ_{max} (Winkel zwischen der Fortpflanzungsrichtung des Lichtes und der Richtung des Maximums der Photoemission) als Funktion von $\beta = v/c$

Bei steigender Frequenz des einfallenden Lichts nimmt die Geschwindigkeit der Photoelektronen so zu, daß der Faktor $\left(1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta\right)^{-4}$ in (95, 21) wesentlich wird, wodurch sich das Maximum der Photoemission in die Richtung kleinerer ϑ, d.h. in die Fortpflanzungsrichtung des Lichts verschiebt. Diese Schlußfolgerung stimmt mit der Versuchserfahrung überein. Auf der Abb. 66 ist das Versuchsergebnis dargestellt. Auf der Ordinatenachse ist der Kosinus des Winkels ϑ zwischen der Fortpflanzung des Lichts und der Richtung der maximalen Emission aufgetragen und auf der Abszissenachse die Geschwindigkeit der Photoelektronen, wobei als Einheit die Lichtgeschwindigkeit c gewählt ist. $\cos\vartheta_{max} = 0$ entspricht der Richtung des elektrischen

Wellenvektors und $\cos \vartheta_{max} = 1$ der Richtung des Lichtstrahls. Die Rechnung stimmt gut mit den Versuchsergebnissen überein. Mit Hilfe der Formel (95, 22) können wir die absolute Größe des Photoeffekts erhalten. Gewöhnlich berechnet man in solchen Fällen den Absorptionskoeffizienten τ für das einfallende Licht. Um ihn zu finden, gehen wir wie folgt vor:

Wir stellen uns vor, auf eine Substanzschicht von der Dicke Δx falle ein Lichtstrom S. Sind pro cm³ Substanz n Atome vorhanden, so werden dann im Volumen von $1\ \mathrm{cm}^2 \cdot \Delta x$ je Sekunde im Mittel

$$1\ \mathrm{cm}^2 \cdot \Delta x \cdot n \cdot \int P_0(E, \vartheta, \varphi)\, d\Omega$$

Atomionisierungen vor sich gehen. Die dabei absorbierte Energie wird gleich dieser Größe, multipliziert mit $h\,\omega$ sein (da bei jeder Ionisation ein Lichtquant ωh absorbiert wird). Andererseits empfängt diese Schicht in 1 s eine Energie $S \cdot 1\ \mathrm{cm}^2$. Folglich ist die Abnahme des Energiestroms S beim Hindurchgehen durch die dünne Schicht Δx

$$\Delta S = -h\,\omega\, n\, \Delta x \int P_0(E, \vartheta, \varphi)\, d\Omega .$$

Setzen wir hier $P_0(E, \vartheta, \varphi)$ aus (95, 21) ein, so bekommen wir

$$\Delta S = -h\,\omega n\, \Delta x\, b\, \omega^{-\frac{9}{2}} \overline{S} \int \frac{\sin^2\vartheta \cos^2\varphi}{\left(1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta\right)^4}\, d\Omega .$$

Mit

$$\tau = b n h\, \omega^{-\frac{7}{2}} \int \frac{\sin^2\vartheta \cos^2\varphi}{\left(1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta\right)^4}\, d\Omega \tag{95, 23}$$

erhalten wir

$$\Delta S = -\tau \overline{S}\, \Delta x,$$

woraus folgt, daß τ der Absorptionskoeffizient ist. Die Anzahl der Atome pro Volumeinheit ist proportional der Dichte der Substanz,

$$n = 6{,}03 \cdot 10^{23} \frac{\varrho}{A},$$

wo A das Grammatom der Substanz ist. Setzen wir diesen Wert in (95, 23) ein und setzen

$$b' = \frac{6{,}03 \cdot 10^{23}}{A}\, b h \int \frac{\sin^2\vartheta \cos^2\varphi}{\left(1 - \frac{v}{c}\cos\vartheta\right)^4}\, d\Omega ,$$

so erhalten wir die Größe des sogenannten *Massenabsorptionskoeffizienten* $\frac{\tau}{\varrho}$ in Form von

$$\frac{\tau}{\varrho} = \frac{b'}{\omega^{\frac{7}{2}}} . \tag{95, 24}$$

Diese Abhängigkeit von der Frequenz ist ebenfalls durch Absorptionsversuche mit RÖNTGENstrahlen bestätigt. Übrigens muß berücksichtigt werden, daß (95, 24) für die Absorption in der K-Schale abgeleitet wurde. In Wirklichkeit erfolgt die Absorption zugleich durch mehrere Schalen. Wir werden die darauf bezüglichen Komplikationen nicht untersuchen und verweisen den interessierten Leser auf die Fachliteratur.[1]

[1] STOBBE, M.: Ann. Phys. 7 (1930) 661.
SOMMERFELD, A., und C. SCHUR: Ann. Phys. 4 (1930) 409.

XVI. Der Durchgang von Partikeln durch eine Potentialschwelle

§ 96. Problemstellung und die einfachsten Fälle

Haben wir zwei Raumbereiche, in denen die potentielle Energie des Teilchens kleiner ist als an der Trennfläche, so sagen wir, daß eine *Potentialschwelle* die Bereiche trennt.

Als einfachstes Beispiel mag die eindimensionale Schwelle dienen, wie sie in Abb. 67 dargestellt ist. Auf der Ordinatenachse ist die potentielle Energie $U(x)$ als Funktion der Koordinate x des Teilchens aufgetragen. Im Punkt x_0 hat die potentielle Energie ihr Maximum U_m. Dadurch wird der gesamte Raum $-\infty < x < +\infty$ in zwei Bereiche getrennt: $x < x_0$ und $x > x_0$, in denen $U < U_m$ ist. Die Bedeutung der Bezeichnung „Potentialschwelle" wird sofort klar, wenn wir die Bewegung des Teilchens im Feld $U(x)$ auf Grund der klassischen Mechanik betrachten. Die Gesamtenergie E des Teilchens ist

$$E = \frac{p^2}{2\mu} + U(x)\,, \tag{96, 1}$$

wo p der Impuls und μ die Masse des Teilchens sind. Lösen wir (96, 1) nach p auf, so erhalten wir

$$p(x) = \pm\sqrt{2\mu(E - U(x))}\,. \tag{96, 2}$$

Je nach der Bewegungsrichtung des Teilchens ist das Plus- oder Minuszeichen zu nehmen. Ist die Energie E des Teilchens größer als die „Höhe" der Schwelle U_m, so wird es bei dem Anfangsimpuls $p > 0$ ungehindert von links nach rechts die Schwelle durchlaufen bzw. in entgegengesetzter Richtung, wenn der Anfangsimpuls $p < 0$ ist.

Nehmen wir an, das Teilchen bewege sich von links mit einer Gesamtenergie $E < U_m$. An einem bestimmten Punkt x_1 wird die potentielle Energie $U(x_1) = E$ und daher $p(x_1) = 0$, d. h., das Teilchen kommt zum Stillstand. Es besitzt nur noch potentielle Energie. Dann setzt eine rückläufige Bewegung ein: x_1 ist ein Umkehrpunkt der Bewegung. Bei $E < U_m$ wird daher ein von links kommendes Teilchen nicht durch das Potentialmaximum ($x = x_0$) hindurchgehen und nicht in den anderen Bereich $x > x_0$ gelangen.

Genauso wird ein von rechts kommendes Teilchen bei $E < U_m$ nicht in den Bereich jenseits des zweiten Wendepunktes x_2 gelangen, in dem $U(x_2) = E$ ist (s. Abb. 67). Die Potentialschwelle ist daher für alle Teilchen „undurchlässig“, deren Energie kleiner als U_m ist (dagegen für alle Teilchen mit einer Energie $E > U_m$ „durchlässig“). Das erklärt den Namen „Potentialschwelle“.

Ganz anders verlaufen die Erscheinungen in der Nähe der Potentialschwelle, wenn es sich um die Bewegung von Partikeln in atomaren Feldern handelt, d. h. um Bewegungen, bei denen die Quantenerscheinungen nicht mehr vernachlässigt werden dürfen. In diesem Falle können, wie wir sehen

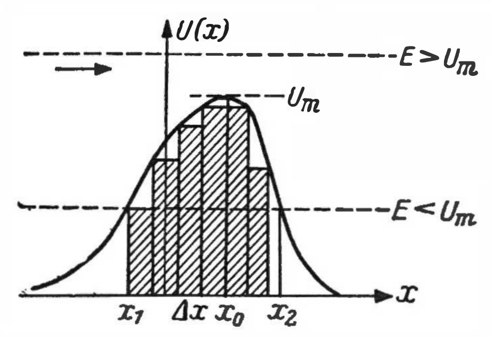


Abb. 67. Eine eindimensionale Potentialschwelle

werden, im Gegensatz zu den Schlußfolgerungen der klassischen Mechanik, Teilchen mit einer Energie E, die größer als die Höhe der Potentialschwelle U_m ist, zum Teil an der Schwelle reflektiert werden und Teilchen mit einer kleineren Energie als U_m zum Teil die Schwelle passieren.

Zum Beweis wollen wir den einfachsten Fall einer Schwelle untersuchen, wie er in Abb. 68 dargestellt ist. Wir nehmen an, daß die potentielle Energie $U(x)$ des Teilchens überall Null ist, ausgenommen im Bereich $0 \leq x \leq l$, wo sie einen konstanten Wert U_m besitzt. Eine solche Schwelle stellt natürlich eine Idealisierung dar, aber an ihr lassen sich die uns interessierenden Seiten des Problems besonders leicht untersuchen. Wir können uns vorstellen, daß diese rechteckige Schwelle durch eine stetige Deformation der in Abb. 67 dargestellten stetigen Schwelle entstanden ist.

Wir suchen die stationären Zustände eines sich im Feld einer solchen Schwelle bewegenden Teilchens. Bezeichnen wir die potentielle Energie mit $U(x)$, so erhalten wir die SCHRÖDINGERgleichung in folgender Form:

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\psi = E\psi. \tag{96, 3}$$

Wir bezeichnen im folgenden die Ableitung nach x durch einen Strich und führen die Ausdrücke aus der Optik

$$k_0^2 = \frac{2\mu E}{h^2}, \quad \frac{2\mu}{h^2}[E - U(x)] = k_0^2 n^2(x) \tag{96, 4}$$

ein, wo $n(x)$ den Brechungsindex bedeutet (s. § 36). Dann nimmt (96, 3) folgende Form an:

$$\psi'' + k_0^2 n^2(x)\,\psi = 0. \tag{96, 5}$$

Gleichung (96, 5) zerfällt für die drei Raumbereiche in drei Gleichungen:

$$\psi'' + k_0^2\psi = 0, \qquad x < 0, \qquad U(x) = 0, \tag{96, 5'}$$

$$\psi'' + k_0^2 n_m^2(x)\,\psi = 0, \qquad 0 \leqslant x \leqslant l, \qquad U(x) = U_m, \tag{96, 5''}$$

$$\psi'' + k_0^2\psi = 0, \qquad x > l, \qquad U(x) = 0. \tag{96, 5'''}$$

Wir können die Lösungen für diese Bereiche sofort hinschreiben

$$\psi(x) = \psi_I\;(x) = A e^{ik_0 x} + B e^{-ik_0 x}, \tag{94, 6}$$

$$\psi(x) = \psi_{II}\;(x) = \alpha e^{ik_0 n_m x} + \beta e^{-ik_0 n_m x}, \tag{94, 6'}$$

$$\psi(x) = \psi_{III}\;(x) = a e^{ik_0 x} + b e^{-ik_0 x}, \tag{94, 6''}$$

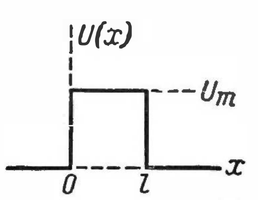


Abb. 68. Die einfache Potentialschwelle

wo A, B, α, β, a und b beliebige Konstanten sind. Das sind aber allgemeine Lösungen der drei unabhängigen Gleichungen (96, 5'), (96, 5'') und (96, 5'''), die im allgemeinen keine einheitliche, den Teilchenzustand bei der Bewegung im Kraftfeld $U(x)$ beschreibende Wellenfunktion bilden. Damit sie wirklich eine einzige Funktion $\psi(x)$ darstellen, müssen die Randbedingungen befriedigt sein, die wir nun aufstellen wollen.

Dazu betrachten wir ψ'' als integrabel. Die Integration der Gleichung (96,5) ergibt über ein kleines Intervall um $x = 0$:

$$\int_{-\Delta}^{+\Delta} \psi''\,dx + k_0^2 \int_{-\Delta}^{+\Delta} n^2(x)\,\psi\,dx = 0.$$

Daraus folgt

$$\psi'(+\Delta) - \psi'(-\Delta) = -k_0^2 \int_{-\Delta}^{+\Delta} n^2(x)\,\psi(x)\,dx. \tag{96, 7}$$

Gehen wir zur Grenze $\Delta \to 0$ über, so bekommen wir die Randbedingung[1]):

$$\psi'(+0) = \psi'(-0). \tag{96, 7'}$$

Ferner haben wir, entsprechend der allgemeinen Stetigkeitsbedingung für die Wellenfunktion, die zweite Randbedingung:

$$\psi(+0) = \psi(-0). \tag{96, 7''}$$

Der Punkt $x = 0$ ist durch nichts ausgezeichnet; daher sind die Bedingungen (96, 7') und (96, 7'') in jedem Punkt, so auch bei $x = l$ zu erfüllen.

Damit die Lösung (96, 6) der drei Gleichungen (96, 5) als Grenzlösung einer einzigen Gleichung beim Übergang von stetigem $U(x)$ zu einer Sprung-

[1]) Vgl. Anhang VIII.

funktion betrachtet werden kann, müssen diese Lösungen in den Punkten $x = 0$ und $x = l$ den Randbedingungen (96, 7′) und (96, 7″) genügen, d. h.:

$$\left.\begin{aligned} \psi_I\ (0) &= \psi_{II}\ (0), & \psi'_I\ (0) &= \psi'_{II}\ (0),\\ \psi_{II}\ (l) &= \psi_{III}\ (l), & \psi'_{II}\ (l) &= \psi'_{III}\ (l). \end{aligned}\right\} \tag{96, 8}$$

Setzen wir hier die Funktionswerte aus (96, 6) ein, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} A + B &= \alpha + \beta,\\ ik_0(A - B) &= ik_0 n_m(\alpha - \beta),\\ \alpha e^{ik_0 n_m l} + \beta e^{-ik_0 n_m l} &= a e^{ik_0 l} + b e^{-ik_0 l},\\ ik_0 n_m(\alpha e^{ik_0 n_m l} - \beta e^{-ik_0 n_m l}) &= ik_0(a e^{ik_0 l} - b e^{-ik_0 l}). \end{aligned}\right\} \tag{96, 9}$$

Wir haben somit vier Gleichungen für sechs willkürliche Konstanten. Die Willkür in der Wahl der Konstanten erklärt sich dadurch, daß es Wellen geben kann, die sowohl von links als auch von rechts die Schwelle treffen.

Nehmen wir z. B. A, $B \neq 0$, $b = 0$, dann kann $A e^{ik_0 x}$ als die einfallende, $B e^{-ik_0 x}$ als die reflektierte und $a e^{ik_0 x}$ als die hindurchgehende Welle aufgefaßt werden. Hätten wir $b \neq 0$ genommen, so hätte das bedeutet, daß auch auf der anderen Seite der Schwelle eine Welle einfällt. Das entspricht in der klassischen Mechanik der Tatsache, daß sich die Teilchen von links oder von rechts auf die Schwelle zu bewegen können.

Wir untersuchen den Fall von links kommender Teilchen. Dann müssen wir $b = 0$ nehmen. Außerdem können wir ohne jede Einschränkung die Amplitude der einfallenden Welle gleich Eins setzen: $A = 1$. Die Gleichungen (96, 9) erhalten dann die Form

$$\left.\begin{aligned} 1 + B &= \alpha + \beta,\\ 1 - B &= n_m(\alpha - \beta),\\ \alpha e^{ik_0 n_m l} + \beta e^{-ik_0 n_m l} &= a e^{ik_0 l},\\ n_m(\alpha e^{ik_0 n_m l} - \beta e^{-ik_0 n_m l}) &= a e^{ik_0 l}. \end{aligned}\right\} \tag{96, 10}$$

Aus diesen algebraischen Gleichungen finden wir α, β, B und a:

$$\alpha = \frac{2e^{ik_0 n_m l}(1 + n_m)}{e^{-ik_0 n_m l}(1 + n_m)^2 - e^{ik_0 n_m l}(1 - n_m)^2}, \tag{96, 11}$$

$$\beta = \frac{2e^{ik_0 n_m l}(1 - n_m)}{e^{-ik_0 n_m l}(1 + n_m)^2 - e^{ik_0 n_m l}(1 - n_m)^2}, \tag{96, 12}$$

$$B = \frac{(e^{-ik_0 n_m l} - e^{ik_0 n_m l})\,(1 - n_m)^2}{e^{-ik_0 n_m l}(1 + n_m)^2 - e^{ik_0 n_m l}(1 - n_m)^2}, \tag{96, 13}$$

$$a e^{ik_0 l} = \frac{4n_m}{e^{-ik_0 n_m l}(1 + n_m)^2 - e^{ik_0 n_m l}(1 - n_m)^2}. \tag{96, 14}$$

Ist die Teilchenenergie E größer als die Höhe der Schwelle U_m, so ist der Brechungsindex n_m reell. In diesem Fall ist die Intensität $|B|^2$ der reflektierten Welle

$$|B|^2 = \frac{4(1-n_m^2)^2 \sin^2(k_0 n_m l)}{(1+n_m)^4 + (1-n_m)^4 - 2(1-n_m^2)^2 \cos(2k_0 n_m l)}. \quad (96, 15)$$

und die der durchgehenden Welle

$$|a|^2 = \frac{16 n_m^2}{(1+n_m)^4 + (1-n_m)^4 - 2(1-n_m^2)^2 \cos(2k_0 n_m l)} \quad (96, 15')$$

Wir berechnen nun mit Hilfe der Formel für die Stromdichte den Teilchenstrom J_0 der einfallenden, J_r der reflektierten und J_d der durchgehenden Welle. Aus (29, 5) haben wir

$$J_0 = \frac{hk_0}{\mu}|A|^2 = \frac{hk_0}{\mu}, \quad J_r = -\frac{hk_0}{\mu}|B|^2, \quad J_d = \frac{hk_0}{\mu}|a|^2. \quad (96, 16)$$

Das Verhältnis zwischen dem Strom der reflektierten zu dem der einfallenden Teilchen

$$\frac{J_r}{J_0} = \frac{|B|^2}{|A|^2} = |B|^2 = R \quad (96, 17)$$

heißt *Reflexionskoeffizient*. Das Verhältnis zwischen dem Strom der durchgehenden zu dem der einfallenden Teilchen

$$\frac{J_d}{J_0} = \frac{|a|^2}{|A|^2} = |a|^2 = D \quad (96, 18)$$

heißt *Durchlässigkeitskoeffizient* der Schwelle.

Aus dem Erhaltungssatz für die Teilchenzahl (der Kontinuitätsgleichung für $\mathfrak{J}$) folgt, daß

$$R + D = 1. \quad (96, 19)$$

(Die oben angeführten Ausdrücke für R und D ermöglichen es, sich von der Richtigkeit dieser Gleichung unmittelbar zu überzeugen.)

Ist $E > U_m$, so muß nach der klassischen Mechanik $R = 0$ und $D = 1$ sein: Die Schwelle ist ohne Einschränkungen durchlässig. Aus (96, 15) folgt, daß $|B|^2 \neq 0$, daher ist in der Quantenmechanik $R > 0$, $D < 1$. *Die Teilchen werden zum Teil ebenso reflektiert wie Lichtwellen an der Grenze zweier Medien.*

Ist die Teilchenenergie E kleiner als die Höhe der Schwelle U_m, so findet nach der klassischen Mechanik eine Totalreflexion statt: $D = 0$, $R = 1$. Die Teilchen dringen dabei überhaupt nicht in die Schwelle ein. In der Optik entspricht dieser Fall der Totalreflexion. Nach der geometrischen Optik dringen die Lichtstrahlen nicht in das zweite Medium ein.

Eine eingehendere Untersuchung auf Grund der Wellenoptik zeigt, daß das Lichtfeld bei der Totalreflexion in Wirklichkeit doch in das Medium, an dem die Reflexion stattfindet, eindringt. Wenn dieses Medium eine sehr dünne Platte darstellt, so wird das Licht zum Teil hindurchgelassen. Die Quantenmechanik gelangt im Fall $E < U_m$ (Fall der Reflexion) zu einer

Schlußfolgerung, die dem Ergebnis der Wellenoptik analog ist (s. die Analogien im § 36). Ist nämlich $E < U_m$, dann ist der Brechungsindex n_m imaginär [s. (96, 4)]. Wir setzen daher fest:

$$n_m = i|n_m| = i\sqrt{\frac{U_m - E}{E}}. \tag{96, 20}$$

Nun setzen wir diesen Ausdruck für n_m in (96, 14) ein und berechnen $|a|^2$. Unter der Annahme von $e^{k_0|n_m|l} \gg 1$ bekommen wir

$$D = |a|^2 = \frac{16\,|n_m|^2}{(1+|n_m|^2)^2}\,e^{-2k_0|n_m|l}. \tag{96, 21}$$

Bezeichnen wir den Faktor vor der e-Funktion mit D_0 (er ist nicht sehr von Eins verschieden) und berücksichtigen den Wert für k_0, so erhalten wir

$$D = D_0 e^{-\frac{2}{h}\sqrt{2\mu(U_m-E)}\,l} \tag{96, 22}$$

Im Gegensatz zu den Schlußfolgerungen der klassischen Mechanik *durchdringen also die Teilchen bei $E < U_m$ die Schwelle.*

Die Erscheinung des Durchgangs durch eine Potentialschwelle bezeichnet man als *Tunneleffekt.*[1])

Offensichtlich tritt der Tunneleffekt nur in jenen Fällen merklich auf, wenn D nicht allzu klein ist, d. h. wenn

$$\frac{2}{h}\sqrt{2\mu(U_m - E)}\,l \approx 1. \tag{96, 23}$$

Es ist leicht einzusehen, daß wir dem Tunneleffekt nur im Bereich der atomaren Erscheinungen begegnen können. So erhalten wir z. B. bei $U_m - E \sim 10^{-11}$ erg (etwa zehn Elektronenvolt) $\mu \approx 10^{-27}$ g (die Masse des Elektrons) und $l \approx 10^{-8}$ cm, aus (96, 22) $D \approx D_0 \cdot e^{-1}$. Nehmen wir aber $l = 1$ cm, so erhalten wir nach der gleichen Formel $D \approx D_0 \cdot e^{-10^8}$. Eine Vergrößerung der Teilchenmasse und Steigerung von U_m gegenüber E werden D noch mehr verringern. Ähnlich kann gezeigt werden, daß die oben untersuchte Reflexion mit wachsender Teilchenenergie verschwindet und die Quantenmechanik in die klassische Mechanik übergeht.

Wir können die Formel (96, 22) für den Durchlässigkeitskoeffizienten D, die wir für eine rechteckige Schwelle ableiteten, auch für den Fall einer Schwelle beliebiger Form verallgemeinern. Diese Verallgemeinerung wollen wir jetzt auf einem einfachen, wenn auch nicht ganz korrekten Weg durchführen.

Wir nehmen die in Abb. 67 dargestellte Potentialschwelle $U(x)$ an und stellen sie angenähert als die Gesamtheit rechteckiger Schwellen je von der Breite dx und der Höhe $U(x)$ (in der Figur schraffiert) dar. Das Teilchen mit

---

[1]) Diese Erscheinung wurde erstmals von MANDELSTAM und LEONTOWITSCH im Zusammenhang mit der Quantentheorie des anharmonischen Oszillators untersucht (vgl. Schluß des § 67).

der Energie E tritt im Punkt $x = x_1$ in die Schwelle ein und verläßt sie wieder im Punkt $x = x_2$. Nach (96, 22) ist der Durchlässigkeitskoeffizient einer dieser Schwellen

$$D' = D_0' e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2\mu [U(x) - E]}\, dx}.$$

(Damit dx genügend groß genommen werden kann, muß die potentielle Energie genügend glatt verlaufen.) Als Durchlässigkeitskoeffizienten aller dieser Schwellen zusammen wird man das Produkt der Koeffizienten der einzelnen Zellen nehmen. (Gerade diese Annahme ist in unserer Schlußfolgerung nicht vollständig begründet.) Man hat dann die einzelnen Exponenten in den Formeln für D' zu addieren und erhält[1])

$$D = D_0 e^{-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2\mu [U(x) - E]}\, dx} \qquad (96, 24)$$

§ 97. Das scheinbare Paradoxon des Tunneleffektes

Auf den ersten Blick erscheint der Durchgang eines Teilchens durch eine Potentialschwelle paradox. Das Paradoxon meint man darin zu sehen, daß das Teilchen mit der Gesamtenergie $E < U_m$, wenn es sich im Innern der Potentialschwelle befindet, eine negative kinetische Energie $T = \frac{p^2}{2\mu}$ hat, da die Gesamtenergie, wie wir sie in der klassischen Mechanik haben, als Summe aus kinetischer und potentieller Energie erscheint:

$$E = \frac{p^2}{2\mu} + U(x).$$

Für den Energiebereich mit $U(x) > E$ wird $\frac{p^2}{2\mu} < 0$. Das aber ist nicht sinnvoll, da p reell ist. Wie wir aus der klassischen Mechanik wissen, ist gerade dieser Bereich dem Teilchen nicht zugänglich. Nach der Quantenmechanik dagegen kann das Teilchen auch in diesem „verbotenen" Gebiet vorgefunden werden. Es scheint also, daß man nach der Quantenmechanik zu dem Schluß kommen muß, die kinetische Energie eines Teilchens könne negativ und daher sein Impuls imaginär sein. Diesen Umstand bezeichnet man als das *Paradoxon des Tunneleffektes.*

Tatsächlich aber liegt hier gar kein Paradoxon vor, da die gezogene Schlußfolgerung nicht richtig ist; denn der Tunneleffekt ist eine typische Quantenerscheinung (bei $h \to 0$ strebt der Durchlässigkeitskoeffizient D gegen Null). Man muß sie also auch im Rahmen der Quantenmechanik erörtern. Nur auf Grund der klassischen Mechanik kann die Gesamtenergie des Teilchens als die Summe aus kinetischer und potentieller Energie angesehen werden. Die

[1]) Diese Formel kann strenger mit Hilfe der WKB-Methode abgeleitet werden (§ 37). Vgl. auch [44], § 12.

Formel $E = \frac{p^2}{2\mu} + U(x)$ fordert, daß *gleichzeitig der Wert der kinetischen Energie und der der potentiellen Energie bekannt* ist. Mit anderen Worten, wir schreiben, entgegen den Prinzipien der Quantenmechanik, dem Teilchen gleichzeitig bestimmte Werte seiner Lage x und seines Impulses p zu. Die Zerlegung der Gesamtenergie in potentielle und kinetische ist hier nicht sinnvoll. Damit klärt sich das Paradoxon auf, das sich auf die Möglichkeit der Darstellung der Gesamtenergie als Summe von kinetischer Energie (eine Funktion des Impulses) und potentieller Energie (eine Funktion der Koordinate) gründet.

Uns bleibt nur noch übrig zu untersuchen, ob es nicht doch möglich ist, durch Ortsmessung das Teilchen innerhalb der Schwelle festzustellen, wobei es dann eine geringere Energie als die Höhe der Schwelle besitzt.

Die Auffindung des Teilchens innerhalb der Schwelle ist tatsächlich möglich, auch wenn $E < U_m$. Denn wenn man die möglichen Werte der Koordinate vorgibt (indem man sie auf ein gewisses Gebiet beschränkt), so entsteht nach der Unschärferelation eine zusätzliche Impulsschwankung $(\overline{\Delta p^2})$, so daß man nicht mehr behaupten kann, daß bei dieser Fixierung der Lage des Teilchens seine Energie noch gleich E ist (vgl. §§ 14, 15).

Aus der Formel für den Durchlässigkeitskoeffizienten folgt, daß die Teilchen merklich nur in eine Tiefe l eindringen, die durch die Gleichung (96, 23) bestimmt wird. Um das Teilchen innerhalb der Schwelle festzustellen, müssen wir seine Koordinate mit der Genauigkeit $\Delta x < l$ fixieren. Dann entsteht aber unvermeidlich eine Impulsschwankung

$$\overline{\Delta p^2} > \frac{h^2}{4\overline{\Delta x^2}} = \frac{h^2}{4l^2}.$$

Setzen wir hier l^2 aus (96, 23) ein, so finden wir

$$\frac{\overline{\Delta p^2}}{2\mu} > U_m - E, \tag{97, 1}$$

d. h., die Änderung der kinetischen Teilchenenergie, die durch die Messung verursacht wird, muß größer sein als die Energie, die dem Teilchen bis zur Höhe U_m der Schwelle fehlt.

Zur Veranschaulichung unserer Behauptung bringen wir ein Beispiel: Wir nehmen an, wir wollten die Koordinate eines innerhalb der Potentialschwelle befindlichen Teilchens dadurch bestimmen, daß wir ein schmales Lichtbündel in einer auf die Bewegungsrichtung des Teilchens senkrechten Richtung senden. Wird das Bündel gestreut, so bedeutet das, es ist ihm ein Teilchen begegnet.

Wie vorhin erklärt wurde, muß unsere Meßgenauigkeit so sein, daß $\Delta x < l$ ist. Andererseits kann man kein Lichtbündel herstellen, dessen Breite kleiner als die Wellenlänge λ ist. Daher ist $\Delta x > \lambda$, und demzufolge muß die Wellenlänge kleiner als l sein, d. h.

$$\lambda < \frac{h}{\sqrt{2\mu(U_m - E)}}. \tag{97, 2}$$

Da $\lambda = \frac{c}{\nu}$, wo ν die Frequenz der Lichtschwingungen und c die Lichtgeschwindigkeit bedeuten, so folgt hieraus, daß

$$h^2\nu^2 > 2\mu c^2(U_m - E).$$

Die in der nichtrelativistischen Mechanik vorkommenden Energien müssen kleiner sein als die Ruheenergie μc^2 des Teilchens. Daher ist

$$h\nu > U_m - E, \tag{97, 3}$$

d. h., die Energie der im Lichtbündel angewandten Lichtquanten muß größer sein als die Differenz zwischen der Höhe der Potentialschwelle und der Teilchenenergie.

Dieses Beispiel zeigt, daß für die Koordinatenmessung Vorrichtungen mit hinreichend großer Energie angewandt werden müssen, um das Teilchen lokalisieren zu können.

§ 98. Die kalte Emission von Elektronen aus Metall

Legt man an ein Metall als Kathode ein starkes elektrisches Feld an (der Größenordnung 10^6 Volt/cm), so entreißt ihm dieses Feld Elektronen: es entsteht ein elektrischer Strom. Diese Erscheinung hat die Bezeichnung „kalte Emission" erhalten. Sie läßt sich auf der Grundlage der Quantentheorie des Teilchendurchgangs durch eine Potentialschwelle und dabei in ihren allgemeinen Zügen in Übereinstimmung mit der experimentellen Erfahrung deuten.

Wir untersuchen in diesem Paragraphen die Theorie dieses Effekts, die eine der einfachsten Anwendungen der Theorie des Durchgangs durch Potentialschwellen darstellt. Wir betrachten zunächst die Bewegung der Elektronen im Metall bei fehlendem äußerem Feld.

Um ein Elektron dem Metall zu entreißen, muß eine gewisse Arbeit aufgewandt werden. Die potentielle Energie des Elektrons ist somit im Metall geringer als außerhalb des Metalls. Diese Tatsache können wir am einfachsten ausdrücken, wenn wir die potentielle Energie $U(x)$ des Elektrons im Metall gleich Null und außerhalb gleich $C > 0$ annehmen, so daß die potentielle Energie die in Abb. 69 dargestellte Form erhält. Indem wir auf diese Weise den wirklichen Verlauf der potentiellen Energie schematisieren, arbeiten wir im Grunde genommen mit dem mittleren Feld im Metall. Denn in Wirklichkeit ändert sich das Potential innerhalb des Metalls von Punkt zu Punkt mit einer der Gitterkonstanten des Kristalls gleichen Periode. Unsere Näherung entspricht der Hypothese freier Elektronen. Denn da $U(x) = 0$, so bestehen im Metall keine Kräfte, die auf das Elektron wirken.

Wir können hier die Frage, inwieweit eine solche Näherung zulässig ist, nicht behandeln.[1] Wir beschränken uns auf den Hinweis, daß die Betrachtung der Elektronen im Metall als frei bewegliche Teilchen („Elektronengas") viele Erscheinungen in Metallen erklärt und daher innerhalb gewisser Grenzen gerechtfertigt ist. Die Energieverteilung der Elektronen dieses Gases ist so,

[1]) Siehe z. B. [5].

daß die große Mehrheit der Elektronen die Energie $E < C$ besitzt (bei absoluter Temperatur Null füllen die Elektronen sämtliche Energiestufen von $E = 0$ bis $E = \varepsilon_0 < C$ aus, wo ε_0 die sogenannte Grenzenergie ist (s. § 120)). Den Elektronenstrom, der aus dem Metallinnern an die Oberfläche tritt, bezeichnen wir mit J_0. Da die Elektronen die Energie $E < C$ besitzen, wird dieser an dem an der Grenze zwischen Metall und Vakuum bestehenden Potentialsprung total reflektiert.

Wir stellen uns nun vor, wir hätten ein elektrisches Feld in Richtung auf die Metalloberfläche eingeschaltet. Dann wird zur potentiellen Energie $U(x)$ des Elektrons (Abb. 69) die potentielle Energie $-e\,|\mathfrak{E}|\,x$ ($-e$ die Elektronen-

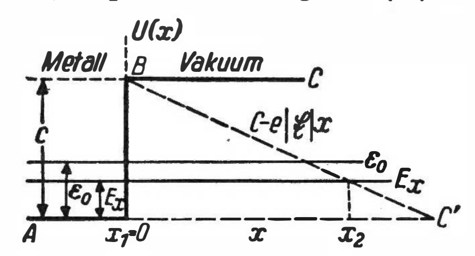


Abb. 69. Das Feld an der Grenze des Metalls. Die ausgezogene Linie bei fehlendem Außenfeld, die gestrichelte bei vorhandenem Außenfeld E. Bei vorhandenem Feld bildet sich die Schwelle OBC'

ladung) des Elektrons im konstanten Feld $\mathfrak{E}$ hinzutreten. Die gesamte potentielle Energie des Elektrons wird jetzt

$$\left.\begin{aligned} U'(x) &= U(x) - e\,|\mathfrak{E}|\,x = C - e\,|\mathfrak{E}|\,x \quad (x > 0), \\ U'(x) &= 0 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad (x < 0). \end{aligned}\right\} \tag{98, 1}$$

Die Kurve für die potentielle Energie erhält damit eine andere Form. Sie ist in Abb. 69 gestrichelt dargestellt. Wir bemerken, daß innerhalb des Metalls kein starkes Feld erzeugt werden kann. Die Änderung von $U(x)$ wird also nur außerhalb des Metalls vor sich gehen.

Wir sehen, daß sich eine Potentialschwelle bildet. Nach der klassischen Mechanik könnte ein Elektron diese Schwelle nur passieren, wenn seine Energie $E > C$ ist. Von solchen Elektronen sind nur wenige vorhanden (sie bedingen die schwache Thermoionenemission). Der klassischen Mechanik zufolge dürfte also beim Anlegen einer Feldspannung kein Elektronenstrom entstehen.[1] Ist aber das Feld stark genug, so wird die Schwelle sehr schmal. Wir haben es mit einer plötzlichen Änderung der potentiellen Energie zu tun, und die klassische Mechanik ist nicht mehr anwendbar: Die Elektronen passieren die Schwelle.

[1]) Senkt das Feld die Schwellenhöhe, so tritt, wenn die Höhe C' kleiner als ε_0 wird, das gleiche auch nach der klassischen Mechanik ein. Aber das wird dann ein sehr großer Strom: Die Elektronen durchbrechen als Lawine die Schwelle. In Wirklichkeit findet aber mit zunehmendem Feld eine allmähliche Zunahme des Stroms statt.

Wir wollen den Durchlässigkeitskoeffizienten dieser Schwelle für Elektronen mit einer Bewegungsenergie E_x längs der x-Achse berechnen. Nach (96, 24) handelt es sich hier um die Berechnung des Integrals

$$S = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2\mu\,[U'(x) - E]}\,dx\,,$$

wo x_1 und x_2 die Koordinaten der Wendepunkte sind. Der erste Wendepunkt liegt (s. Abb. 69) offenbar bei $x_1 = 0$, so daß die den Wert der Bewegungsenergie längs der x-Achse darstellende horizontale Gerade E_x bei jeder Energie $E_x < C$ die Kurve der potentiellen Energie im Punkt $x = 0$ schneidet. Der zweite Wendepunkt x_2 liegt, wie aus der Zeichnung ersichtlich, bei

$$E_x = C - e\,|\mathfrak{E}|\,x\,.$$

Daraus folgt

$$x_2 = \frac{C - E_x}{e\,|\mathfrak{E}|}\,,$$

und folglich

$$S = \int_0^{\frac{C-E_x}{e|\mathfrak{E}|}} \sqrt{2\mu(C - e\,|\mathfrak{E}|\,x - E_x)}\,dx. \tag{98, 2}$$

Wir führen die Integrationsvariable $\xi = \dfrac{e|\mathfrak{E}|}{C - E_x}\,x$ ein. Dann erhalten wir

$$S = \sqrt{2\mu}\,\frac{(C - E_x)^{\frac{3}{2}}}{e\,|\mathfrak{E}|}\int_0^1 \sqrt{1 - \xi}\,d\xi = \frac{2}{3}\sqrt{2\mu}\,\frac{(C - E_x)^{\frac{3}{2}}}{e\,|\mathfrak{E}|}. \tag{98, 3}$$

Der Durchlässigkeitskoeffizient D ist also für Elektronen, die längs der x-Achse eine Bewegungsenergie E_x besitzen,

$$D\,(E_x) = D_0 e^{-\frac{4}{3}\frac{\sqrt{2\mu}}{h}\frac{(C-E_x)^{\frac{3}{2}}}{e\,|\mathfrak{E}|}}\,. \tag{98, 4}$$

Dieser Koeffizient ist für verschiedene E_x etwas verschieden, aber da $C > E_x$, so wird der (über die Elektronenenergien gemittelte) Durchlässigkeitskoeffizient folgende Form haben:

$$\overline{D} = \overline{D}_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{|\mathfrak{E}|}}\,, \tag{98, 5}$$

wo $\overline{D}_0$ und ε_0 Konstanten sind, die von der Art des Metalls abhängen. Der Strom der kalten Emission wird

$$J(|\mathfrak{E}|) = J_0\overline{D} = A\,e^{-\frac{\varepsilon_0}{|\mathfrak{E}|}} \tag{98, 6}$$

sein. Diese Abhängigkeit des Stroms wird durch Versuche bestätigt.[1])

[1]) Sie wurden von LUKIRSKI durchgeführt.

§ 99. Die dreidimensionale Potentialschwelle. Die quasistationären Zustände

Der in den §§ 97 und 98 untersuchte Durchgang durch eine Potentialschwelle war dadurch gekennzeichnet, daß dabei von einem Teilchenstrom die Rede war, der aus dem Unendlichen kam und auf die Potentialschwelle traf. Im folgenden (bei der Theorie des radioaktiven Zerfalls, der Selbstionisation von Atomen) werden wir Fällen begegnen, wo es sich um einen Teilchenstrom handelt, der aus einem bestimmten Raumbereich (Atomkern, Atom) kommt, der von einer Potentialschwelle umgeben ist.

Eine Kugel mit dem Mittelpunkt in 0 und dem Halbmesser r_0 (Abb. 70a) möge die Oberfläche sein, auf der die potentielle Energie $U(r)$ den Maximalwert erlangt, so daß für $r < r_0$ die Energie $U < U_m$ und für $r > r_0$ eben-

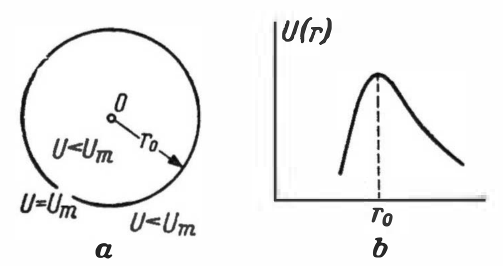


Abb.70a und b
Die einen geschlossenen Bereich umgebende Potentialschwelle ($r < r_0$)

falls $U < U_m$ ist. Ein entsprechendes Beispiel für die Kurve $U(r)$ bringt die Abb. 70 b. Wir betrachten nun den Durchgang von Teilchen durch die Schwelle, wobei sich die Teilchen ursprünglich innerhalb der Schwelle befanden. Nach der Annahme, daß keine von außen einfallenden Teilchen vorhanden sind (keine „Beschießung"), müssen wir außerhalb der Schwelle nur auslaufende Wellen voraussetzen:

$$\psi = C \frac{e^{ikr}}{r}, \quad k > 0. \tag{99, 1}$$

Diese Bedingung nennen wir die *Ausstrahlungsbedingung*. Es ist klar, daß die SCHRÖDINGERgleichung

$$i h \frac{\partial \psi}{\partial t} = - \frac{h^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + U(r)\, \psi \tag{99, 2}$$

in diesem Fall nur *nichtstationäre* Lösungen besitzen kann. Denn wenden wir den Erhaltungssatz für die Teilchenzahl auf eine Kugelfläche vom Halbmesser r an, so haben wir

$$\frac{d}{dt} \int_V \psi^* \psi \, d\tau = - \int_S J_r \, ds = - \int J_r r^2 \, d\Omega. \tag{99, 3}$$

Aus (99, 1) folgt

$$J_r = \frac{ih}{2\mu}\left(\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial r} - \frac{\partial\psi}{\partial r}\psi^*\right) = \frac{hk\,|C|^2}{\mu r^2} \tag{99, 4}$$

und somit

$$\frac{d}{dt}\int\limits_V \psi^*\psi\, d\tau = -\frac{hk}{\mu}\int |C|^2\, d\Omega < 0\,, \tag{99, 5}$$

d. h., die mittlere Zahl der Teilchen nimmt im Volumen der Kugel V ab, so daß ψ nicht periodisch von der Zeit abhängen kann.

Die Aufgabe, den Austritt der Teilchen aus der Schwelle zu bestimmen, kann man nur lösen, wenn man von der Gleichung (99, 2) ausgeht. Dabei gilt für $\psi(r, 0)$ die Anfangsbedingung, daß die Funktion $\psi(r, 0)$ nur innerhalb der Schwelle von Null verschieden ist (d. h., das Teilchen befand sich bei $t = 0$ innerhalb der Schwelle). Man kann jedoch auch von einer anderen Bedingung ausgehen, die in gewisser Hinsicht entgegengesetzt ist. Man kann annehmen, daß der Austritt schon lange vor sich geht und ein beträchtlicher Teil der Teilchen sich bereits außerhalb der Schwelle befindet. Diese Annahme gestattet eine Trennung der Variablen r und t in der Gleichung (99, 2). Wir setzen an:

$$\psi(\mathfrak{r}, t) = \psi(\mathfrak{r})\, e^{-i\frac{Et}{h}} \tag{99, 6}$$

Dabei wird die Größe E komplex und kann nicht mehr als Teilchenenergie angesehen werden (siehe später). Mit der Annahme[1])

$$E = E_0 - \frac{ih\lambda}{2} \tag{99, 7}$$

wird die mittlere, innerhalb der Schwelle im Volumen V_0 befindliche Teilchenzahl nach (99, 6) und (99, 7)

$$N(t) = \int\limits_{V_0} \psi^*\psi\, d\tau = e^{-\lambda t}\int\limits_{V_0} \psi^*(r)\,\psi(r)\, d\tau\,,$$

d. h.:

$$N(t) = e^{-\lambda t}\cdot N(0). \tag{99, 8}$$

Die Größe λ werden wir als *Zerfallskonstante* bezeichnen. Das Einsetzen von (99, 6) in (99, 2) ergibt

$$-\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2\psi + U(r)\,\psi = \left(E_0 - \frac{ih\lambda}{2}\right)\psi. \tag{99, 9}$$

Um die grundsätzliche Bedeutung zu erkennen, untersuchen wir ein schematisches Beispiel, indem wir die in Abb. 71 dargestellte Form der

---

[1]) Aus (99, 6) und (99, 7) ist ersichtlich, daß man stationäre Zustände erhält, wenn man $\lambda = 0$ nimmt, was nach (99, 5) der Ausstrahlungsbedingung widerspricht.

Schwelle $U(r)$ wählen. Ferner untersuchen wir der Einfachheit halber Zustände mit dem Bahnmoment Null: $l = 0$. Setzen wir dann

$$\psi(r) = \frac{u(r)}{r}, \tag{99, 10}$$

so erhalten wir aus (99, 9)

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2} + U(r)u = \left(E_0 - \frac{ih\lambda}{2}\right)u. \tag{99, 11}$$

Nach Voraussetzung über die Form von $U(r)$ wird die Gleichung (99, 11) in drei Gleichungen zerfallen:

$$u'' + k^2u = 0 \quad (0 < r < r_1), \tag{99, 12}$$

$$u'' - q^2u = 0 \quad (r_1 < r < r_2), \tag{99, 12'}$$

$$u'' + k^2u = 0 \quad (r_2 < r), \tag{99, 12''}$$

wo

$$k^2 = \frac{2\mu}{h^2}\left(E_0 - \frac{ih\lambda}{2}\right), \quad q^2 = \frac{2\mu}{h^2}\left(U_m - E_0 + \frac{ih\lambda}{2}\right). \tag{99, 13}$$

Die Lösungen dieser Gleichungen haben die Form

$$u_I = A'e^{-ikr} + Be^{ikr} \quad (0 < r < r_1), \tag{99, 14}$$

$$u_{II} = \alpha e^{qr} + \beta e^{-qr} \quad (r_1 < r < r_2), \tag{99, 14'}$$

$$u_{III} = ae^{ikr} + be^{-ikr} \quad (r_2 < r). \tag{99, 14''}$$

Aus der Bedingung der Endlichkeit von ψ im Nullpunkt folgt

$$A' = -B, \quad u_I = A\sin kr. \tag{99, 15}$$

Außerdem gibt die Austrahlungsbedingung $b = 0$ (nur auslaufende Wellen). Die Randbedingungen an den Grenzen $r = r_1$ und $r = r_2$ führen, wie wir im § [6 sahen, zu der Gleichheit der Funktionen und ihrer ersten Differentialquotienten:

$$A\sin kr_1 = \alpha e^{qr_1} + \beta e^{-qr_1}, \tag{99, 16}$$

$$kA\cos kr_1 = q(\alpha e^{qr_1} - \beta e^{-qr_1}) \quad \text{für} \quad r = r_1, \tag{99, 16'}$$

$$\alpha e^{qr_2} + \beta e^{-qr_2} = ae^{ikr_2}, \tag{99, 17}$$

$$q(\alpha e^{qr_2} - \beta e^{-qr_2}) = ikae^{ikr_2} \quad \text{für} \quad r = r_2. \tag{99, 17'}$$

Diesmal haben wir vier homogene Gleichungen für vier Koeffizienten A, α, β, a. Daher ist es erforderlich, daß die Determinante Δ des Gleichungssystems (59, 16) und (59, 17) verschwindet. Eine elementare Rechnung ergibt

$$\Delta(k) = e^{-ql}\left(\frac{q}{k}\operatorname{tg}kr_1 - 1\right)\frac{ik+q}{ik-q} + e^{ql}\left(\frac{q}{k}\operatorname{tg}kr_1 + 1\right) = 0, \tag{99, 18}$$

wo l die Breite $r_2 - r_1$ der Schwelle bedeutet. (99, 18) ist eine transzendente Gleichung für k. Wir ermitteln näherungsweise ihre Wurzeln, wobei wir $ql \gg 1$ annehmen. Dann kann in nullter Näherung das Glied mit e^{-ql} fortgelassen werden. Wir erhalten

$$\frac{q}{k}\operatorname{tg} kr_1 + 1 = 0. \qquad (99, 19)$$

Das ist genau die Gleichung zur Bestimmung der Eigenwerte für die Potentialmulde $(0, r_1, U_m)$, die in Abb. 71 dargestellt ist und die man aus der Potentialschwelle Abb. 71 erhält, wenn man $r_2 = \infty$ setzt. In einer solchen Potentialmulde bestehen (für $E < U_m$) diskrete Energieniveaus. Bezeichnet man die Wurzeln der Gleichung (99,19) mit $k_{01}, k_{02}, \ldots, k_{0n}, \ldots$, so wird die Energie dieser Niveaus nach (99, 13)

$$E_{0n} = \frac{h^2}{2\mu} k_{0n}^2 + \frac{i h \lambda_n}{2} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \quad (99, 20)$$

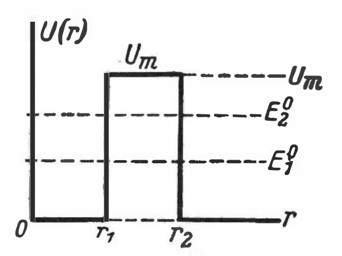


Abb.71
Eine Potentialschwelle, die ein geschlossenes Gebiet umgrenzt (r_1) und eine einfache, rechtwinklige Form besitzt. Die Potentialkurve $0, r_1, U_m$ entspricht einer Potentialmulde, die aus der Schwelle durch Grenzübergang $r_2 \to \infty$ entsteht. E_1^0 und E_2^0 sind die Niveaus in dieser Mulde

Die Wurzeln sind reell[1]), wenn $\lambda = 0$, und von der Größenordnung $\frac{1}{r_1}$. In diesem Fall haben wir stationäre Zustände vor uns. Bei einer endlichen Breite der Schwelle verhält sich die potentielle Energie so, daß $U(r)_{r \to \infty} < E$ wird und daß wir anstatt des diskreten Spektrums (99, 20) ein kontinuierliches erhalten. Die Ausstrahlungsbedingung wählt jedoch aus dem kontinuierlichen Spektrum Niveaus aus, die nahe an E_n^0 liegen, aber sie werden jetzt nicht mehr stationär sein ($\lambda_n \neq 0$). Bei kleinen λ_n werden sie nahezu stationär. Das sind die *quasistationären Niveaus*, die im § 67 erwähnt wurden. Wir wollen die Größe λ_n, die wir als klein betrachten, ermitteln. Dazu entwickeln wir das Glied mit e^{ql} in (99, 18) nach Potenzen von $\Delta k = k - k_0$, wo k_0 eine der Wurzeln der Gleichung (99, 19) für stationäre Zustände der Potentialmulde ist, und setzen in dem Glied mit e^{-ql} die Größe $k = k_0$ ein. Dabei bemerken wir, daß

$$\frac{dq}{dk} = -\frac{k}{q}, \quad \operatorname{tg} k_0 r_1 = -\frac{k_0}{q_0}.$$

Wir erhalten dann

$$-2\, e^{-q_0 l} \frac{(q_0 + i k_0)^2}{q_0^2 + k_0^2} + e^{q_0 l} \frac{k_0^2 + q_0^2}{k_0 q_0^2} (1 + q_0 r_1)\, \Delta k + \cdots = 0.$$

Daraus finden wir Δk.

[1]) Für eine hinreichend tiefe Mulde ($U_m \to \infty$) wird $q_m \to \infty$. Wir bekommen an Stelle von (99, 19) $\operatorname{tg} kr_1 = 0$, $k_n r_1 = \pi n$, $n = 1, 2, 3, \ldots$.

Dabei können wir die kleine Korrektur für den Realteil von k_0 fortlassen, da sie nicht von Interesse ist. Der Imaginärteil dagegen wird

$$\Im m(k - k_0) = \Im m(\Delta k) = i k_0 \frac{4 e^{-2q_0 l} k_0 q_0^3}{(q_0^2 + k_0^2)^2 (1 + q_0 r_1)}. \qquad (99{,}21)$$

Indem wir auch die kleine Korrektur zum Realteil von k in (99, 13) vernachlässigen, können wir ansetzen: $\frac{2\mu E_0}{h^2} = k_0^2$. Aus (99, 13) erhalten wir

$$k = k_0 - \frac{i\lambda\mu}{2 k_0 h}. \qquad (99,\ 22)$$

Setzen wir diesen Ausdruck dem vorangehenden für Δk gleich, so finden wir

$$\lambda = \frac{h}{\mu} \frac{8 k_0^3 q_0^3}{(q_0^2 + k_0^2)^2 (1 + q_0 r_1)} e^{-2q_0 l}. \qquad (99,\ 23)$$

Berücksichtigen wir, daß $\frac{h k_0}{\mu}$ die Teilchengeschwindigkeit v_0 innerhalb der Schwelle ist und $k_0 \approx \frac{1}{r_1} = \frac{1}{r_0}$ (r_0 ist der Halbmesser der Mulde), so erhalten wir aus (99, 23) und (99, 13)

$$\lambda \approx \frac{v_0}{2 r_0} e^{-\frac{2}{h} \sqrt{2\mu(U_m - E)}\, l}. \qquad (99,\ 24)$$

Diese Formel besitzt eine einfache, anschauliche Deutung. $\frac{v_0}{2 r_0}$ ist die Zahl der Stöße von den Teilchen auf die Innenwand der Schwelle in 1 s und der Exponentialfaktor der Durchlässigkeitskoeffizient.

Wir nennen noch einige Eigentümlichkeiten der untersuchten Aufgabe. Der komplexe Wert des Wellenvektors $\mathfrak{k}$ führt dazu, daß die Intensität der ausgestrahlten Welle $\frac{a}{r} e^{ikr}$ unbegrenzt mit der Entfernung von der Potentialschwelle zunimmt:

$$\psi_{\text{III}} = \frac{a e^{ikr}}{r} = a \frac{e^{i k_0 r + \frac{\lambda\mu}{2 k_0 h}}}{r}.$$

ψ_{III} wächst, weil nur Ausstrahlung vorhanden ist und weil sich in größeren Entfernungen Teilchen befinden, die schon früher die Schwelle passiert hatten, als noch die Intensität $|\psi_{\text{I}}|^2$ innerhalb der Schwelle selbst größer war. Jedoch haben wir bei unserer Lösungsmethode nicht den Umstand berücksichtigt, daß die Emission in Wirklichkeit irgendwann begonnen haben muß (und nicht die ganze Zeit von $t = -\infty$ an gedauert hat) und daß zu Beginn der Emission $|\psi_{\text{I}}|^2$ endlich war. Daher ist unsere Schlußfolgerung, daß $\psi_{\text{III}} \to \infty$ für $r \to \infty$, nicht richtig für lange vorher emittierte Teilchen. Die gefundene Lösung ist nur bei kleinen r, und zwar bei $r \ll \frac{2 k_0 h}{\mu\lambda}$ gültig.

Ferner bemerken wir, daß im Zusammenhang mit der Formel (99, 7) in der Literatur oft von komplexer Energie gesprochen wird. Man muß berücksichtigen, daß ein solcher Ausdruck nur einen rein formalen Sinn besitzt. Der von uns gefundene Zustand

$$\psi(\mathfrak{r}, t) = \psi_0(\mathfrak{r})\, e^{-i\frac{E_0 t}{\hbar} - \frac{\lambda}{2} t} \qquad (99, 25)$$

ist kein stationärer Zustand mit einem bestimmten Energiewert (stationäre Zustände hängen periodisch von der Zeit ab).

Um die Wahrscheinlichkeit für das Auffinden irgendeines Energiewertes in diesem Zustand zu ermitteln, muß $\psi(\mathfrak{r}, t)$ nach den Eigenfunktionen $\psi_E(\mathfrak{r})$ des Energieoperators $\boldsymbol{H}$ entwickelt werden. Da $U(\mathfrak{r}) > 0$, bilden die Eigenwerte dieses Operators ein kontinuierliches Spektrum $0 \leq E < \infty$ (vgl. § 49). Setzt man

$$\psi(\mathfrak{r}, t) = \int_0^\infty C(E)\, e^{-i\frac{Et}{\hbar}}\, \psi_E(\mathfrak{r})\, dE\,, \qquad (99, 26)$$

so ist $w(E)\, dE = |C(E)|^2\, dE$ die gesuchte Wahrscheinlichkeit. Wir können aber für die Berechnung von $C(E)$ nicht die Funktion $\psi(\mathfrak{r}, t)$ (99, 25) verwenden, da sie nur für nicht allzu große r richtig ist. Wir nehmen deshalb an, daß sich $\psi(\mathfrak{r}, t)$ im Unendlichen regulär verhält und die Anfangsfunktion $\psi(\mathfrak{r}, 0)$ nur innerhalb der Schwelle merklich von Null verschieden ist, so daß die Form der Funktion $\psi(\mathfrak{r}, 0)$ der Tatsache entspricht, daß das Teilchen sich bei $t = 0$ innerhalb der Schwelle befand. Wir wollen die Amplitude $a(t)$ ermitteln, mit der der Zustand $\psi(\mathfrak{r}, 0)$ im Zustand $\psi(\mathfrak{r}, t)$ vertreten ist. Wir haben

$$a(t) = \int \psi(\mathfrak{r}, t)\, \psi^*(\mathfrak{r}, 0)\, d\tau\,. \qquad (99, 27)$$

Setzen wir hier $\psi(\mathfrak{r}, t)$ und $\psi^*(\mathfrak{r}, 0)$ aus (99, 26) ein und benutzen die Orthogonalität der Funktionen $\psi_E(\mathfrak{r})$, so finden wir

$$a(t) = \int_0^\infty e^{-i\frac{Et}{\hbar}}\, C(E)\, C^*(E)\, dE = \int_0^\infty e^{-i\frac{Et}{\hbar}}\, w(E)\, dE\,. \qquad (99, 28)$$

Die Größe $P(t) = |a(t)|^2$ gibt offensichtlich das Zerfallsgesetz des Zustands $\psi(\mathfrak{r}, 0)$ an. Wie man sieht, wird die Form dieses Gesetzes durch die Energieverteilung $w(E)\, dE$ im Anfangszustand bestimmt.[1])

Wir kehren jetzt zu unserer Aufgabe zurück. Wir wählen $\psi(\mathfrak{r}, 0)$ so, daß $\psi(\mathfrak{r}, 0) = \psi_0(\mathfrak{r})$ innerhalb der Schwelle und $\psi(\mathfrak{r}, 0) = 0$ außerhalb. Setzen wir jetzt $\psi(\mathfrak{r}, t)$ aus (99, 25) in (99, 27) ein, so können wir das Anwachsen von $\psi_0(\mathfrak{r})$ außerhalb der Schwelle vernachlässigen, weil dort $\psi(\mathfrak{r}, 0) = 0$ ist. Da innerhalb der Schwelle $\psi(\mathfrak{r}, 0)$ und $\psi_0(\mathfrak{r})$ übereinstimmen und wir $\psi(\mathfrak{r}, 0)$ als auf Eins normiert annehmen, so bekommen wir

$$a(t) = e^{-i\frac{E_0 t}{\hbar} - \frac{\lambda}{2} t}\,. \qquad (99, 29)$$

---

[1]) Dieser Satz stammt von Krylow, N.S., und W.A. Fock: J. ėksp. teor. Fiz. 17 (1947) 93.

Jetzt kann man sich auf Grund von (99, 28) leicht davon überzeugen, daß

$$w(E)\,dE = \frac{\lambda h}{2\pi} \frac{dE}{(E - E_0)^2 + \frac{\lambda^2 h^2}{4}} \tag{99, 30}$$

sein muß[1]), d. h., wir erhalten die Dispersionsformel für die Energieverteilung. Die Größe $\Delta E = \frac{\lambda h}{2}$ nennt man *die Breite des quasistationären Zustandes* E_0. Bezeichnen wir mit $\tau = \frac{1}{\lambda}$ die mittlere Lebensdauer eines Teilchens im Zustand $\psi(\mathfrak{r}, 0) = \psi_0(\mathfrak{r})$, dann bekommen wir

$$\Delta E \cdot \tau = \frac{h}{2} \tag{99, 31}$$

als Verhältnis zwischen der Breite des quasistationären Zustands und der Lebensdauer eines Teilchens in diesem Niveau.

§ 100. Die Theorie des α-Zerfalls

Bekanntlich zerfallen viele radioaktive Elemente unter Emission von α-Teilchen. Das α-Teilchen, das eine doppelte positive Ladung $(+\,2e)$ besitzt, wird nach Verlassen des Kerns im COULOMBfeld des Atomkerns, dessen Ladung wir mit Ze bezeichnen wollen, beschleunigt (unter Z verstehen wir die Kernladungszahl nach dem Austritt des α-Teilchens, also $Z = Z' - 2$, wenn Z' diejenige vor dem radioaktiven Zerfall ist).

Die große Stabilität des α-Teilchens läßt die Annahme zu, daß es innerhalb des Kerns als selbständiges Gebilde besteht und eines der einfachsten Bausteine darstellt.[2]) Es ist klar, daß das α-Teilchen sich nur dann lange im Atomkern befinden kann, wenn ein Bereich mit einem Minimum der potentiellen Energie des α-Teilchens um den Kern existiert. Die potentielle Energie des α-Teilchens im COULOMBfeld des Kerns ist $\frac{2Ze^2}{r}$, wo r der Abstand zwischen Teilchen und Kern ist, und nimmt zum Kern hin, wie in Abb. 72 dargestellt, monoton zu. Ein Energieminimum in Kernnähe kann daher nur in dem Fall entstehen, wenn auf das α-Teilchen bei nahen Abständen außer der elektrischen noch gewisse andere Kräfte wirken. Die Natur dieser Kräfte ist zur Zeit noch unbekannt. Bekannt ist nur, daß sie sehr groß sind und nur innerhalb sehr kleiner Abstände wirken. Gerade diese Kräfte bedingen die Ablösung der COULOMBschen Abstoßung durch eine kräftige Anziehung in Kernnähe, wie sie auf Abb. 72 durch die ausgezogene Kurve dargestellt ist. Einen solchen Verlauf des Potentials nennt man eine *Potentialmulde* oder einen

[1]) Das Integral in (99, 28) kann in diesem Fall leicht durch Übergang zur komplexen Ebene mit Hilfe des Residuensatzes berechnet werden.

[2]) Diese Voraussetzung ist nicht bindend. Es ist möglich, daß sich das α-Teilchen vor Verlassen des Kerns aus einfachen Teilchen, Neutronen und Protonen, erst bildet. Wir nehmen im folgenden an, daß es ständig im Kern existiert.

Potentialtopf. Wenn diese Kräfte vorhanden sind, wird das α-Teilchen, das sich im Bereich $r < r_0$, d. h. im Feld der Anziehungskräfte befindet, lange im Kern festgehalten.

Wie geht dann der α-Zerfall vor sich? Das blieb lange Zeit rätselhaft. Noch J.J. Thomson nahm an, daß die von radioaktiven Elementen emittierten Teilchen gewissermaßen im Potentialtopf „sieden". Von Zeit zu Zeit gewinnt eines der Teilchen eine den Durchschnitt übersteigende Energie, überwindet die Schwelle, wird danach durch das abstoßende Feld beschleunigt und gewinnt eine große Energie.

Wie aber Rutherford zeigte, widerspricht dieses anschauliche Bild der Versuchserfahrung.

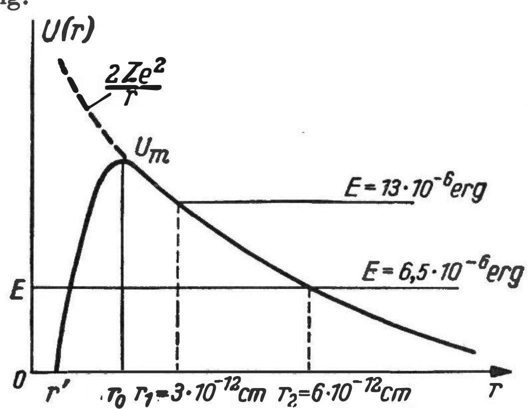


Abb. 72. Die Kurve der potentiellen Energie des α-Teilchens als Funktion des Abstandes vom Kern (r, U_m, r'). Die gleiche Kurve schematisch für (r, U_m, r_0) (scharfer Abfall nach r_0)

Rutherford beschoß Atome des radioaktiven Urans mit α-Teilchen des Thoriums C'. Die Energie der α-Teilchen des Thoriums C' ist gleich $13 \cdot 10^{-6}$ erg. Solche Teilchen können nach Überwindung der Coulombschen Abstoßung sehr nahe an den Kern herankommen. Wir nehmen den Abstand der größten Annäherung mit r_1 an. Offenbar ist r_1 jener Abstand, bei dem die potentielle Energie $\frac{2Z'e^2}{r_1}$ des Teilchens gleich der ursprünglichen kinetischen Energie ist, d. h. $\frac{2Z'e^2}{r_1} = 13 \cdot 10^{-6}$ erg. Z' ist die Kernladungszahl des Urans, gleich 92. Wir finden daher $r_1 = 3 \cdot 10^{-12}$ cm.

Die Beobachtung zeigt, daß die Streuung dieser Teilchen genauso ist, wie sie bei der Einwirkung eines Coulombfeldes auf ein α-Teilchen sein muß. Das bedeutet, daß die Kernkräfte auf das α-Teilchen erst in kleineren Abständen als $3 \cdot 10^{-12}$ cm wirken. Die im Kern eingeschlossenen α-Teilchen befinden sich also in einem Bereich, dessen Halbmesser kleiner als $3 \cdot 10^{-12}$ cm ist.

Andererseits ist aber das Uran selbst ein radioaktives Element, das α-Teilchen emittiert. Die Messung der Energie dieser Teilchen ergab $6{,}6 \cdot 10^{-6}$ erg.

Diese α-Teilchen fliegen aus dem Kern, d. h. aus Abständen, die kleiner als $3 \cdot 10^{-12}$ cm sind. Sie müssen danach, nachdem sie im COULOMBfeld beschleunigt wurden, eine der Potentialschwelle gleiche Energie erhalten (s. Abb. 73), jedenfalls eine größere als $13 \cdot 10^{-6}$ erg. Das Ergebnis war aber so, als kämen die Teilchen aus einem Abstand $r = 6 \cdot 10^{-12}$ cm. Der Versuch führte also vom Standpunkt der klassischen Physik zu einer paradoxen Situation: Entweder mußte man annehmen, daß das COULOMBfeld nur auf die von außen einfallenden, nicht aber auf die von innen heraustretenden α-Teilchen einwirkt, oder voraussetzen, daß beim radioaktiven Zerfall der Energiesatz nicht erfüllt wird.

Die Lösung dieses Paradoxons ergibt sich aus der Quantenmechanik, die zur Möglichkeit des Tunneleffekts durch eine Potentialschwelle führt, welche den Anziehungsbereich ($r < r_0$) vom Abstoßungsbereich ($r > r_0$) trennt.

Dadurch wird das Paradoxon tatsächlich gelöst: Ein innerhalb des Kerns befindliches Teilchen kann eine geringere Energie als die Höhe der Schwelle besitzen und sie dennoch durchdringen. Ein von außen heranfliegendes Teilchen dagegen kann infolge der geringen Durchlässigkeit der Schwelle nur in sehr seltenen Fällen vom Kern eingefangen werden (da seine Aufenthaltszeit in Kernnähe sehr kurz ist). Die Streuung der von außen einfallenden α-Teilchen wird daher durch die COULOMBkräfte bedingt, die vor dem Bereich der Schwelle wirken. Die angenommene geringe Durchlässigkeit der Schwelle stimmt mit der Tatsache überein, daß die Zerfallszeiten beim radioaktiven α-Zerfall sehr groß sind.

Wendet man die Theorie des Durchgangs durch Potentialschwellen an, so kann man einen mathematischen Ausdruck für die Konstante λ des radioaktiven Zerfalls finden. Wir erinnern daran, daß diese Konstante auf folgende Weise definiert wird. Ist die Zahl der nichtzerfallenen Atome im Zeitpunkt t gleich N, so wird im Laufe der Zeit dt das Mittel der zerfallenen Atome

$$dN = -\lambda \cdot N \cdot dt, \quad N(t) = N(0)\, e^{-\lambda t}. \tag{100, 1}$$

Um die Zerfallskonstante λ zu berechnen, müssen wir die Quantentheorie des Durchgangs von Teilchen durch eine Potentialschwelle anwenden (vgl. den vorigen Paragraphen). Nach dieser Theorie muß man annehmen, daß sich das α-Teilchen innerhalb des Kerns im „quasistationären" Zustand befindet. Bezeichnen wir die Geschwindigkeit des Teilchens in diesem Zustand mit v_i, den Halbmesser der Schwelle mit r_0 und schließlich seinen Durchlässigkeitskoeffizienten mit D, so bekommen wir

$$\lambda = \frac{v_i}{2r_0} D. \tag{100, 2}$$

Es bleibt noch D zu berechnen. Infolge der komplizierteren Form der Schwelle erhalten wir statt (99, 24) [siehe (96, 24)]

$$\lambda = \frac{v_i}{2r_0} D_0 e^{-\frac{2}{\hbar}\int\limits_{r_1}^{r_2} \sqrt{2\mu[U(r)-E]}\,dr}. \tag{100, 3}$$

Aus Abb. 72 ergibt sich, daß der erste Wendepunkt r_1 gleich r_0 (dem Kernhalbmesser) ist. Der zweite (r_2) ermittelt sich aus der Bedingung

$$\frac{2Z'e^2}{r_2} = E, \quad r_2 = \frac{2Z'e^2}{E}. \tag{100, 4}$$

Somit ist

$$S = \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2\mu[U(r) - E]}\,dr = \sqrt{2\mu} \int_{r_0}^{\frac{2Ze^2}{E}} \sqrt{\frac{2Ze^2}{r} - E}\,dr. \tag{100, 5}$$

Führen wir hier eine neue Variable $\xi = \frac{r}{r_2}$ ein, so erhalten wir

$$S = 2Z'e^2 \sqrt{\frac{2\mu}{E}} \int_{\frac{r_0}{r_2}}^{1} \sqrt{\frac{1}{\xi} - 1}\,d\xi, \tag{100, 5'}$$

und nehmen wir schließlich noch $\xi = \cos^2 u$ an, so können wir das angeführte Integral berechnen:

$$S = Z'e^2 \sqrt{\frac{2\mu}{E}}\,(2u_0 - \sin 2u_0), \quad \cos^2 u_0 = \frac{r_0}{r_2} = \frac{r_0 E}{2Z'e^2}. \tag{100, 6}$$

Wir benutzen jetzt den Umstand, daß das Verhältnis $\frac{r_0}{r_2}$ kleiner als Eins ist, und entwickeln u_0 und $\sin 2u_0$ in eine Reihe nach Potenzen von $\frac{r_0}{r_2}$ (es genügt, sich auf die beiden ersten Glieder zu beschränken). Dann bekommen wir

$$S = \frac{2\pi e^2 Z'}{v} - 4e\sqrt{\mu}\sqrt{Z'r_0}, \tag{100, 7}$$

wo v die Geschwindigkeit weit vom Kern gleich $\sqrt{\frac{2E}{\mu}}$ ist. Der Ausdruck für die Zerfallskonstante (100, 3) läßt sich also wie folgt schreiben:

$$\lambda = \frac{hD_0}{2\mu r_0^2}\, e^{-\frac{4\pi e^2 Z'}{hv} + \frac{8e\sqrt{\mu}}{h}\sqrt{Z'r_0}}, \tag{100, 8}$$

oder

$$\ln \lambda = -\frac{4\pi e^2 Z'}{hv} + \frac{8e\sqrt{\mu}}{h}\sqrt{Z'r_0} + \ln\frac{hD_0}{2\mu r_0^2}. \tag{100, 9}$$

Besonders auffallend ist dabei die Abhängigkeit des λ von der Geschwindigkeit v des α-Teilchens. Diese Abhängigkeit wurde schon lange vor der Quantentheorie dieser Erscheinung von GEIGER und NUTTALL experimentell gefunden.

Ferner sehen wir, daß $\ln \lambda$ von der Kernladungszahl Z des Elements ($Z = Z' - 2$) und von dem Halbmesser des Kerns abhängt.

Aus den Experimenten ist bekannt, daß die Zerfallskonstanten innerhalb sehr weiter Grenzen variieren: von $10^6\,\mathrm{s}^{-1}$ bis $10^{-18}\,\mathrm{s}^{-1}$. Müßte man die λ bestimmenden Parameter auch innerhalb dieser Bereiche variieren, so wäre die Theorie bestimmt falsch. Eine bemerkenswerte Folge der Formel (100, 9) ist aber, daß die Halbmesser in sehr engen Grenzen, etwa zwischen $5 \cdot 10^{-12}$ cm bis $9 \cdot 10^{-12}$ cm liegen, wenn man die Halbmesser des Kerns auf Grund der empirischen Angaben für λ bestimmt. Die bedeutenden Unterschiede in der Größe von λ für die verschiedenen Elemente sind nicht durch Unterschiede der Kernhalbmesser, sondern der Energie der herausfliegenden Teilchen bedingt. Die schwache Abhängigkeit des λ von r_0 und die starke von v muß als Bestätigung der Theorie angesehen werden.[1])

§ 101. Die Ionisierung der Atome in starken elektrischen Feldern

Ähnlich wie ein starkes elektrisches Feld den Metallen Elektronen entreißt (kalte Emission, § 98), entreißt es sie auch einzelnen Gasatomen. Diese Erscheinung wird oft „*Selbstionisation*“ genannt. Ihre Ursache ist zu erkennen, wenn man die Form der potentiellen Energie eines Elektrons im Atom bei Vorhandensein eines äußeren elektrischen Feldes untersucht. Bei fehlendem äußeren Feld möge die potentielle Energie des Elektrons gleich $U(r)$ sein. Das äußere elektrische Feld $\mathfrak{E}$ verlaufe in Richtung der z-Achse. Dann ist die gesamte potentielle Energie des Elektrons

$$U'(r) = U(r) + e\,|\mathfrak{E}|\,z. \quad (101, 1)$$

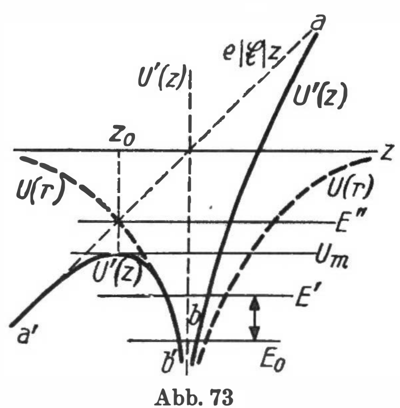


Abb. 73
Die Zusammensetzung des Atomfeldes und des äußeren Feldes. Bei z_0 bildet sich eine Potentialschwelle

Wir wollen nun die Form der Potentialkurve längs der z-Achse untersuchen ($x = y = 0$, $r = |z|$). Bei fehlendem äußeren Feld ($\mathfrak{E} = 0$) ist $U' = U(r)$ und besitzt die in Abb. 73 gestrichelt dargestellte Form. Die zusätzliche potentielle Energie im äußeren Feld $e\,|\mathfrak{E}|\,z$ wird durch die Gerade aa' dargestellt. Die durch Addition entstehende Kurve der gesamten potentiellen Energie U' ist in Abb. 73 durch die ausgezogenen Linien a′b′ und a b dargestellt. Wir sehen, daß sich beim Punkt z_0 eine Potentialschwelle bildet, die den Raum in zwei Bereiche teilt: den inneren $z > z_0$ und den äußeren $z < z_0$. In beiden ist die potentielle Energie U' kleiner als $U'(z_0) = U_m$. Auf der Zeichnung sind außerdem auch die beiden Energie-

[1]) Einzelheiten über die Theorie des radioaktiven Zerfalls findet man bei Давыдов, А. С.: Теория атомного ядра (Dawydow, A. S.: Theorie des Atomkerns), Moskau 1958; deutsche Übersetzung im VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963.

niveaus E' und E'' angegeben. Ist die Energie $E = E'' > U_m$, so wird das Elektron nicht mehr in der Nähe des Atoms festgehalten. Es wird sich in den Bereich der negativen z entfernen. Ist dagegen die Energie des Elektrons $E = E' < U_m$, so bleibt nach den Gesetzen der klassischen Mechanik das Elektron innerhalb des inneren Bereichs. Es entsteht dabei eine dem radioaktiven Zerfall analoge Situation.

Jetzt ist die Ursache der Ionisation der Atome durch das Feld leicht zu erkennen. Beim Einschalten des Feldes entsteht eine Schwelle, durch die die Elektronen in den Außenraum dringen. Ist die Höhe der Schwelle U_m kleiner als die Energie des Elektrons, so passieren die Teilchen diese („über der Schwelle") auch nach der klassischen Mechanik. Daher führt auch die klassische Mechanik zur Möglichkeit einer Ionisation des Atoms durch ein äußeres elektrisches Feld. Der Unterschied besteht nur darin, daß diese Ionisation nach der Quantenmechanik bei kleineren Feldern eintreten muß, als es die klassische Mechanik vorschreibt. Nach der Quantenmechanik ist es für die Möglichkeit der Ionisation nicht notwendig, daß die Schwelle unter der Energie des Elektrons liegt. Es ist aber klar, daß bei schwachen Feldern die Schwelle sehr breit und ihre Durchlässigkeit sehr gering sein wird.

Die Erscheinung der Selbstionisation kann auf folgende Art beobachtet werden: Wir nehmen an, wir beobachten eine Spektrallinie, die durch den Elektronenübergang aus dem Zustand E' in den Zustand E_0 bedingt ist (s. Abb. 73). Mit zunehmendem elektrischem Feld wird sich diese Linie verschieben (STARKeffekt), und wenn das Feld schließlich eine solche Stärke erreicht, daß die Durchlässigkeit der Schwelle groß wird, so wird das Elektron im Zustand E' häufiger aus dem Atom fliegen (Ionisation) und dabei die Schwelle passieren, als in den niedrigeren Zustand (E_0) unter Ausstrahlung von Licht zurückfallen. Demzufolge wird die Spektrallinie immer schwächer werden und schließlich verschwinden. Diese Erscheinung läßt sich an der BALMERserie des atomaren Wasserstoffs beobachten.[1])

Um die Möglichkeit zu haben, die Wirkung verschieden starker elektrischer Felder zu beobachten, wird angenommen, daß die verschiedenen Teile der Spektrallinie aus dem Licht von Atomen herrühren, die sich in verschieden starken Feldern befinden. Im Volumen des leuchtenden Gases wächst das elektrische Feld in der dem Spektroskopspalt parallelen Richtung (bis zu einer Grenze, wonach es wieder abfällt).

Wir wollen noch etwas eingehender die Bedingungen formulieren, unter denen eine Spektrallinie im elektrischen Feld verschwindet. Die Wahrscheinlichkeit des optischen Übergangs eines Elektrons in den niedrigeren Zustand sei $\frac{1}{\tau}$ (τ ist die Lebensdauer im angeregten Zustand). Die Lebensdauer des Elektrons im angeregten Zustand ist $\tau \approx 10^{-8}$ s. Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs eines Elektrons in den niedrigeren Zustand ist dann pro Sekunde

[1]) Wir bemerken, daß die Beobachtung der durch das Feld entrissenen Elektronen in diesem Fall erschwert ist, da unter den Bedingungen der Gasentladung schwer festzustellen ist, auf Grund welcher Ursachen der Elektronenstrom zunimmt.

gleich $\frac{1}{\tau}$. Die Wahrscheinlichkeit des Tunneleffekts (der Ionisierung) wird dann (ebenso wie bei der Berechnung des radioaktiven Zerfalls) gleich der Zahl der Stöße des Elektrons gegen die Innenwand der Potentialschwelle je Sekunde sein, multipliziert mit dem Durchlässigkeitskoeffizienten D. Die Zahl der Stöße gegen die Schwelle ist von der Größenordnung $\frac{v}{2r_0}$, wo v die Elektronengeschwindigkeit und r_0, der Halbmesser der Schwelle, annähernd gleich dem Bahnhalbmesser a ist. Die Geschwindigkeit ist von der Größenordnung $v = \sqrt{\frac{2|E|}{\mu}}$, wo $|E|$ die Energie und μ die Masse des Elektrons sind. Daraus folgt

$$\frac{v}{2r_0} = \sqrt{\frac{e^2}{\mu a^3}} \approx 10^{16}\ \mathrm{s}^{-1}$$

$\left(\text{da } E = -\frac{e^2}{2a},\ a = \frac{h^2}{\mu e^2}\right)$. Folglich ist die Wahrscheinlichkeit der Selbstionisation gleich $10^{16}\,D\ \mathrm{s}^{-1}$. Damit die Selbstionisation überwiegt (die Bedingung für das Verschwinden der Spektrallinie), muß $\frac{1}{\tau} < D \cdot 10^{16}$ werden, d. h. $D > 10^{-8}$.

Die quantitative Theorie der Selbstionisation stimmt mit den Versuchsergebnissen gut überein.[1])

[1]) S. [4].

XVII. Das Mehrkörperproblem

§ 102. Allgemeine Bemerkungen zum Mehrkörperproblem

Die Quantenmechanik eines Teilchens in einem äußeren Feld kann auf den Fall der Bewegung vieler Teilchen verallgemeinert werden. Dazu genügt es, wie in der klassischen Mechanik, ein System aus N Teilchen als ein Teilchen mit $3N$ Freiheitsgraden zu betrachten (ohne den Teilchenspin zu berücksichtigen; bei Berücksichtigung des Spins haben wir $4N$ Freiheitsgrade). Alle allgemeinen Grundsätze der Quantenmechanik, die für ein System mit mehreren Freiheitsgraden gelten, können dann sofort auf ein aus N Teilchen bestehendes System übertragen werden. Trotzdem bestehen hier gewisse Besonderheiten, die den Mehrteilchensystemen eigen sind und die eine spezielle Untersuchung verdienen.

Unter diesen Besonderheiten sind die wichtigsten diejenigen, die für Systeme gleicher Teilchen zutreffen. Wir werden uns im folgenden eingehend mit ihnen befassen müssen. Die Eigenschaften von Systemen aus gleichen Teilchen bilden eines der bemerkenswertesten Kapitel der Quantenmechanik. Wir lassen aber vorläufig diese Besonderheiten der Systeme gleicher Teilchen außer acht und wenden uns einigen Fragen zu, die den Systemen aus beliebigen Teilchen gemeinsam sind.

Kann man eine Teilchengesamtheit stets als ein mechanisches System mit einer entsprechend großen Zahl von Freiheitsgraden betrachten? Die Antwort muß „Nein“ lauten. Die Betrachtung eines Teilchensystems mit den Koordinaten $x_1, y_1, z_1, y_2, x_2, z_2, \dots x_N, y_N, z_N$ als mechanisches System mit $3N$ Freiheitsgraden ist nur möglich, wenn zwischen den Teilchen keine retardierten Potentiale auftreten (oder diese nur näherungsweise betrachtet werden). Anders gesagt, alle Wechselwirkungskräfte dürfen nur von den augenblicklichen Werten der sich auf unsere Teilchen beziehenden mechanischen Größen abhängen (z. B. von ihren Koordinaten und Geschwindigkeiten im gegebenen Zeitpunkt), nicht aber von ihren Werten in der Vergangenheit, wie das bei retardierten Potentialen der Fall ist. Diese Bedingung ist keine Eigentümlichkeit der Quantenmechanik allein, sie gilt auch für die klassische Mechanik.

Wir wollen diese Bedingung am Beispiel der elektromagnetischen Kräfte erklären. Der Abstand zwischen dem Teilchen mit der Nummer j und dem Teilchen mit der Nummer k sei r_{jk}. Dann wird die Zeit, im Laufe derer sich die elektromagnetische Störung vom einen Teilchen auf das andere überträgt, $\tau = \frac{r_{jk}}{c}$, wo c die Lichtgeschwindigkeit ist. Damit die Wirkung der Kräfte

als konstant betrachtet werden kann, darf sich der Abstand der Teilchen im Zeitraum τ nur wenig verändern. Ist die relative Geschwindigkeit der Teilchen in Richtung r_{jk}, gleich v_{jk} dann ist die Änderung von r_{jk} innerhalb der Zeit τ $\Delta r_{jk} = v_{jk}\,\tau = \frac{v_{jk}\cdot r_{jk}}{c}$. Folglich lautet unsere Bedingung

$$\frac{v_{jk}\cdot r_{jk}}{c} \ll r_{jk}, \quad \text{das heißt} \quad v_{jk} \ll c.$$

Die relativen Teilchengeschwindigkeiten müssen also bedeutend kleiner als die Lichtgeschwindigkeit c sein. Das ist stets erfüllt, wenn wir uns auf den *nichtrelativistischen* Bereich der Geschwindigkeit beschränken.

Ist $v \approx c$, dann müssen wir sowohl die relativistischen wie die Quantenwirkungen berücksichtigen und zugleich mit den mechanischen Gleichungen der Teilchen auch die Gleichungen des elektromagnetischen Feldes untersuchen, die die Ausbreitung der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilchen beschreiben.

Die dazugehörenden Fragen liegen außerhalb dieses Buches und sind auch durch die moderne Theorie noch nicht vollständig gelöst.[1])

Solange jedoch $v \ll c$ bleibt, können wir die Quantenmechanik eines Teilchensystems als die Mechanik eines Teilchens mit vielen Freiheitsgraden betrachten.

Haben wir N Teilchen mit den Koordinaten x_k, y_k, $z_k (k = 1, 2, 3, \ldots, N)$ und den Massen m_k, so wird die Wellenfunktion ψ auch in diesem Fall eine Koordinatenfunktion sämtlicher Freiheitsgrade unseres Systems und der Zeit t, d. h. eine Funktion mit $3N + 1$ Argumenten sein[2]):

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_k, y_k, z_k, \ldots, x_N, y_N, z_N, t). \tag{102, 1}$$

Sie ist definiert in einem Raum mit $3\,N$ Dimensionen, dem sogenannten *Konfigurationsraum* des Systems. Der Name dieses fiktiven Raumes stammt daher, daß die Angabe der Punktkoordinaten in diesem Raum die Angabe dreidimensionaler Koordinaten (x_k, y_k, z_k) für sämtliche Teilchen unseres Systems $(k = 1, 2, \ldots, N)$ bedeutet und somit die Lage (Konfiguration) sämtlicher Teilchen im dreidimensionalen Raum bestimmt. Ein Punkt des Konfigurationsraumes mit $3\,N$ Koordinaten $(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_N, y_N, z_N)$ heißt daher *Darstellungspunkt* (des Systems).

Wir bezeichnen ein unendlich kleines Volumelement im Konfigurationsraum mit $d\Omega$:

$$d\Omega = dx_1\, dy_1\, dz_1 \ldots dx_k\, dy_k\, dz_k \ldots dx_N\, dy_N\, dz_N. \tag{102, 2}$$

Dann ist die Größe

$$w(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_k, y_k, z_k, \ldots, x_N, y_N, z_N, t)\, d\Omega = \psi^* \psi\, d\Omega \tag{102, 3}$$

---

[1]) S. [30, 16, 60] und Ахиезер, А. И., и В. Б. Берестецкий: Квантовая электродинамика (ACHIJESER, A.I., und W. B. BERESTEZKI: Quantenelektrodynamik), Moskau 1959 (deutsche Übersetzung: Leipzig 1960).

[2]) Um die Frage nicht zu komplizieren, vernachlässigen wir den Elektronenspin.

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Darstellungspunkt zum Zeitpunkt t im Volumelement $d\Omega$ des Konfigurationsraumes liegt, d. h. die Wahrscheinlichkeit der Konfiguration des Systems, bei der im Zeitpunkt t die Koordinaten des k-ten Teilchens zwischen x_k und $x_k + dx_k$, y_k und $y_k + dy_k$, z_k und $z_k + dz_k$ liegen ($k = 1, 2, \ldots, N$).

Neben dem Volumelement (102, 2) untersuchen wir noch die Volumelemente in den Teilräumen der Art $d\Omega_k$, $d\Omega_{kj}$, ... usw., die durch die Formeln

$$d\Omega = dx_k\, dy_k\, dz_k\, d\Omega_k, \tag{102, 4}$$

$$d\Omega = dx_k\, dy_k\, dz_k\, dx_j\, dy_j\, dz_j\, d\Omega_{kj} \text{ usw.} \tag{102, 4'}$$

definiert sind. Integrieren wir (102, 3) über die Koordinaten aller Teilchen mit Ausnahme des Teilchens k, d. h. über $d\Omega_k$, so finden wir die Wahrscheinlichkeit, mit der die Koordinaten des k-ten Teilchens in dem Intervall x_k, $x_k + dx_k$, y_k, $y_k + dy_k$, z_k, $z_k + dz_k$ bei beliebiger Ortslage der anderen Teilchen liegen, mit anderen Worten, wir finden die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das k-te Teilchen sich nahe einer gegebenen Stelle des Raumes befindet. Bezeichnen wir diese Wahrscheinlichkeit mit $w(x_k, y_k, z_k, t)$, so erhalten wir

$$w(x_k, y_k, z_k, t)\, dx_k\, dy_k\, dz_k = dx_k\, dy_k\, dz_k \int \psi^* \psi\, d\Omega_k. \tag{102, 5}$$

Auf ähnliche Art ist die Größe

$$\left.\begin{aligned} w(x_k, y_k, z_k, x_j, y_j, z_j, t)\, dx_k\, dy_k\, dz_k\, dx_j\, dy_j\, dz_j = \\ = dx_k\, dy_k\, dz_k\, dx_j\, dy_j\, dz_j \int \psi^* \psi\, d\Omega_{kj} \end{aligned}\right\} \tag{102, 5'}$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß k-te Teilchen sich beim Punkt x_k, y_k, z_k befindet, und das Teilchen j gleichzeitig beim Punkt x_j, y_j, z_j. Kennen wir also die im Konfigurationsraum gegebene Wellenfunktion ψ, so können wir die Wahrscheinlichkeit für eine gegebene Konfiguration (102, 3) des Systems, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines beliebigen Teilchens (102, 5) und schließlich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines beliebigen Teilchenpaares (102, 5′) usw. bestimmen. In gleicher Weise lassen sich nach den allgemeinen Formeln der Quantenmechanik durch Entwicklung von ψ nach den Eigenfunktionen irgendeines uns interessierenden Operators auch die Wahrscheinlichkeiten für den Wert einer beliebigen mechanischen Größe berechnen.

Wir nehmen an, daß die Wellenfunktion $\psi(x_1, \ldots, z_N, t)$, wie die Wellenfunktion eines einzigen Teilchens, der SCHRÖDINGERgleichung

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \boldsymbol{H} \psi \tag{102, 6}$$

genügt, wobei $\boldsymbol{H}$ hier der HAMILTONoperator des Teilchensystems ist. Dieser nimmt, in Analogie zur klassischen HAMILTONfunktion für ein System von N Teilchen mit den Massen $m_1, \ldots, m_k, \ldots, m_N$,

$$\boldsymbol{H} = \sum_{k=1}^{N} \left\{ \frac{\mathfrak{p}_k^2}{2m_k} + U_k(x_k, y_k, z_k, t) \right\} + \sum_{k \neq j = 1}^{N} U_{kj}(x_k, y_k, z_k, x_j, y_j, z_j),$$

wo $U_k(k_x, y_k, z_k, t)$ die potentielle Energie des Teilchens k im äußeren Feld und $U_{kj}(x_k, \ldots, z_j)$ die Wechselwirkungsenergie zwischen den Teilchen k und j ist, folgende Form an:

$$H = \sum_{k=1}^{N} \left\{ -\frac{h^2}{2m_k} \nabla_k^2 + U_k(x_k, y_k, z_k, t) \right\} + \sum_{k \neq j = 1}^{N} U_{kj}(x_k, y_k, z_k, x_j, y_j, z_j), \tag{102, 6'}$$

worin

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}.$$

Offenbar stellt der HAMILTONoperator eine einfache Verallgemeinerung des HAMILTONoperators für ein einzelnes Teilchen dar.[1])

Aus der Gleichung (102, 6) folgt die Kontinuitätsgleichung für die Wahrscheinlichkeit w im Konfigurationsraum. Um sie zu finden, multiplizieren wir (102, 6) mit ψ^* und subtrahieren davon die entsprechende konjugiert-komplexe Größe. Unter Berücksichtigung des Wertes, den der HAMILTONoperator (102, 6') hat, bekommen wir

$$ih \frac{\partial}{\partial t}(\psi^* \psi) = -\frac{h^2}{2} \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k} \{\psi^* \nabla_k^2 \psi - \psi \nabla_k^2 \psi^*\}.$$

Setzen wir

$$\mathfrak{J}_k = \frac{ih}{2m_k} \{\psi \nabla_k \psi^* - \psi^* \nabla_k \psi\}, \tag{102, 7}$$

wo ∇_k der Operator mit den Komponenten $\frac{\partial}{\partial x_k}, \frac{\partial}{\partial y_k}, \frac{\partial}{\partial z_k}$ ist, so geht die erhaltene Formel über in

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{k=1}^{N} \operatorname{div}_k \mathfrak{J}_k = 0. \tag{102, 8}$$

Diese Gleichung zeigt, daß die Änderung der Konfigurationswahrscheinlichkeit w durch den Strom dieser Wahrscheinlichkeit bestimmt wird. So ist $\mathfrak{J}_k$ eine Funktion der Koordinaten sämtlicher Teilchen (und der Zeit) und bedeutet die durch die Bewegung des Teilchens k bei gegebenen Koordinaten aller übrigen $(N - 1)$ Teilchen verursachte Stromdichte. Um die Stromdichte $\mathfrak{j}_k$ des k-ten Teilchens bei beliebiger Lage der anderen zu erhalten, muß (102, 7) über alle Koordinaten, ausgenommen die des Teilchens k, integriert werden:

$$\mathfrak{j}_k(x_k, y_k, z_k, t) = \int \mathfrak{J}_k(x_1, \ldots, x_k, y_k, z_k, \ldots, z_N, t)\, d\Omega_k. \tag{102, 9}$$

---

[1]) Es ließe sich auch der HAMILTONoperator bei vorhandenem Magnetfeld und unter Berücksichtigung des Spins hinschreiben. Er ist gleich der Summe der HAMILTONoperatoren der einzelnen Teilchen plus Gliedern, die die gegenseitige Wechselwirkung bestimmen.

Dieser Strom genügt ebenfalls der Kontinuitätsgleichung, aber bereits im dreidimensionalen Raum. Integrieren wir nämlich (102, 8) über $d\Omega_k$, so erhalten wir

$$\int \frac{\partial}{\partial t} w(x_1, \ldots, z_N, t)\, d\Omega_k = \frac{\partial}{\partial t} \int w(x_1, \ldots, z_N, t)\, d\Omega_k = \frac{\partial}{\partial t} w(x_k, y_k, z_k, t).$$

Ferner ist

$$\sum_{k'=1}^{N} \int \operatorname{div}_{k'} \mathfrak{J}_{k'}\, d\Omega_k = \int \operatorname{div}_k \mathfrak{J}_k\, d\Omega_k + \sum_{k' \neq k}^{N} \int \operatorname{div}_{k'} \mathfrak{J}_{k'}\, d\Omega_k.$$

Da $d\Omega_k$ [s. (102, 4)] gerade die Koordinaten sämtlicher Teilchen mit Ausnahme des Teilchens k enthält, lassen sich die Integrale der Form $\int \operatorname{div}_{k'} \mathfrak{J}_{k'}\, d\Omega_k$ in Oberflächenintegrale verwandeln und sind, wenn ψ im Unendlichen verschwindet, gleich Null. Da im Integral $\int \operatorname{div}_k \mathfrak{J}_k\, d\Omega_k$ das Differenzieren und Integrieren nach verschiedenen Variablen erfolgt, so ist

$$\int \operatorname{div}_k \mathfrak{J}_k\, d\Omega_k = \operatorname{div}_k \int \mathfrak{J}_k\, d\Omega_k = \operatorname{div}_k \mathfrak{j}_k.$$

Wir haben somit das Erhaltungsgesetz jedes der Teilchen bereits im dreidimensionalen Raum (x_k, y_k, z_k):

$$\frac{\partial w(x_k y_k z_k, t)}{\partial t} + \operatorname{div}_k \mathfrak{j}_k (x_k y_k z_k, t) = 0. \qquad (102, 10)$$

§ 103. Das Gesetz der Erhaltung des Gesamtimpulses eines Systems von Partikeln

In der klassischen Mechanik bleibt der Gesamtimpuls eines nur unter der Einwirkung innerer Kräfte befindlichen Teilchensystems konstant. Dabei bewegt sich der Schwerpunkt des Systems nach dem Trägheitsgesetz geradlinig mit gleichförmiger Geschwindigkeit. Sind jedoch äußere Kräfte vorhanden, dann ist die Änderung des Gesamtimpulses in der Zeiteinheit gleich der Resultierenden aller auf die Teilchen des Systems einwirkenden äußeren Kräfte. Wir werden zeigen, daß diese Grundsätze der klassischen Mechanik auch im Bereich der Quantenerscheinungen ihre Gültigkeit behalten. Wir nehmen zu diesem Zweck einen Operator $\mathfrak{p}$ des Gesamtimpulses sämtlicher Teilchen des Systems an. Unter dem Operator des Gesamtimpulses des gesamten Teilchensystems werden wir die Summe der Impulsoperatoren $\mathfrak{p}_k$ sämtlicher Teilchen $k = 1, 2, \ldots, N$ verstehen:

$$\mathfrak{p} = \sum_{k=1}^{N} \mathfrak{p}_k = -ih \sum_{k=1}^{N} \nabla_k. \qquad (103, 1)$$

Wir berechnen den Operator des Differentialquotienten des Impulses $\mathfrak{p}$ nach der Zeit. Nach den allgemeinen Formeln der Quantenmechanik ist

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dt} = \frac{i}{h}(H\mathfrak{p} - \mathfrak{p}H). \qquad (103, 2)$$

Setzen wir hier $\boldsymbol{H}$ aus (102, 6') ein und bemerken, daß $\mathfrak{p}$ mit dem Operator der kinetischen Teilchenenergie $\boldsymbol{T} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{k=1}^{N}\frac{1}{m_k}\nabla_k^2$ vertauschbar ist, so erhalten wir

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dt} = \left\{\left(\sum_{k=1}^{N} U_k + \sum_{k \neq j=1}^{N} U_{kj}\right)\left(\sum_{k=1}^{N}\nabla_k\right) - \left(\sum_{k=1}^{N}\nabla_k\right)\left(\sum_{k=1}^{N} U_k + \sum_{k \neq j=1}^{N} U_{kj}\right)\right\}. \quad (103, 2')$$

Ferner bemerken wir, daß

$$U_k\left(\sum_{k=1}^{N}\nabla_k\right) - \left(\sum_{k=1}^{N}\nabla_k\right)U_k = -\nabla_k U_k. \quad (103, 3)$$

Schließlich berechnen wir die Vertauschung des Operators $\sum_{k=1}^{N}\nabla_k$ mit der Wechselwirkungsenergie der Teilchen $\sum_{k \neq j=1}^{N} U_{kj}$. Dabei sei Voraussetzung, daß die Kräfte zwischen den Teilchen nur von den gegenseitigen Teilchenabständen r_{kj} abhängen, so daß $U_{kj} = U_{kj}(r_{kj})$. Dann wirken auf U_{kj} nur jene Operatoren ∇_k aus der Summe $\sum_{k=1}^{N}\nabla_k$ ein, für die $k' = k$ oder $k' = j$, d. h., auf U_{kj} wirkt das Paar $\nabla_k + \nabla_j$. Wir haben

$$U_{kj}(\nabla_k + \nabla_j) - (\nabla_k + \nabla_j)U_{kj} = -\nabla_k U_{kj} - \nabla_j U_{kj}. \quad (103, 4)$$

Aber es ist

$$\nabla_k U_{kj} = \frac{dU_{kj}}{dr_{kj}}\nabla_k r_{kj} = \frac{dU_{kj}}{dr_{kj}}\frac{\mathfrak{r}_{kj}}{r_{kj}},$$

$$\nabla_j U_{kj} = \frac{dU_{kj}}{dr_{kj}}\nabla_j r_{kj} = -\frac{dU_{kj}}{dr_{kj}}\frac{\mathfrak{r}_{kj}}{r_{kj}}.$$

Folglich gilt

$$\nabla_k U_{kj} + \nabla_j U_{kj} = 0. \quad (103, 5)$$

Das ist der Ausdruck des *Gesetzes der Aktion und Reaktion*. Nach (103, 4) folgt, daß die Operatoren U_{kj} und $(\nabla_k + \nabla_j)$ vertauscht werden dürfen. Wir erhalten somit

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dt} = -\sum_{k=1}^{N}\nabla_k U_k(x_k, y_k, z_k, t), \quad (103, 6)$$

d.h., der Operator des zeitlichen Differentialquotienten des Gesamtimpulses ist gleich dem Operator der Resultierenden der Kraft, die von den äußeren Feldern auf unser System einwirkt.

Dieser Satz ist das Analogon zum klassischen Schwerpunktsatz. Der Unterschied liegt nur darin, daß er in der Quantenmechanik nicht für die eigentlichen mechanischen Größen, sondern für die diese Größen darstellenden Operatoren und folglich für die Mittelwerte der Größen formuliert wird.

Sind keine äußeren Kräfte vorhanden ($U_k = 0$), so folgt aus (103, 6), daß

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dt} = 0, \quad (103, 7)$$

d. h., *der Gesamtimpuls eines Systems gegenseitig in Wechselwirkung befindlicher Teilchen bleibt bei Abwesenheit von äußeren Kräften erhalten.*

Wir erinnern, daß die Operatorengleichung (103, 7) bedeutet: 1. der Mittelwert des Gesamtimpulses ändert sich nicht im Laufe der Zeit, 2. auch die Wahrscheinlichkeiten $w(\mathfrak{p}')$ eines bestimmten Wertes von $\mathfrak{p}'$ bleiben unverändert.

§ 104. Die Bewegung des Schwerpunkts eines Systems von Partikeln

Wir wollen den für die Anwendungen wichtigen Satz beweisen, daß die Bewegung des Systemschwerpunkts von den relativen Bewegungen der dieses System bildenden Teilchen unabhängig ist. Dazu rechnen wir den HAMILTON-operator $\boldsymbol{H}$ des nur der Wirkung innerer Kräfte ausgesetzten Teilchensystems,

$$\boldsymbol{H} = -\frac{h^2}{2}\boldsymbol{D} + \boldsymbol{W}, \tag{104, 1}$$

ferner

$$\boldsymbol{D} = \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k} \nabla_k^2 \quad \text{und} \quad \boldsymbol{W} = \sum_{k \neq j = 1}^{N} U_{kj}(r_{kj}) \tag{104, 2}$$

auf neue Koordinaten um: auf die Koordinaten X, Y, Z des Systemschwerpunkts und $3N-3$ Relativkoordinaten. Es ist bequem, die sogenannten JACOBIschen Koordinaten zu wählen, die wie folgt definiert werden:

$$\left.\begin{aligned}
\xi_1 &= \frac{m_1 x_1}{m_1} - x_2 (= x_1 - x_2), \\
\xi_2 &= \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} - x_3, \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
\xi_j &= \frac{m_1 x_1 + \cdots + m_j x_j}{m_1 + m_2 + \cdots + m_j} - x_{j+1}, \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
\xi_N &= \frac{m_1 x_1 + \cdots + m_N x_N}{m_1 + \cdots + m_N} (= X).
\end{aligned}\right\} \tag{104, 3}$$

Analoge Formeln gelten auch für die y- und z-Achse:

$$\left.\begin{aligned}
\eta_j &= \frac{m_1 y_1 + \cdots + m_j y_j}{m_1 + \cdots + m_j} - y_{j+1}, \quad \eta_N = Y, \\
\zeta_j &= \frac{m_1 z_1 + \cdots + m_j z_j}{m_1 + \cdots + m_j} - z_{j+1}, \quad \zeta_N = Z.
\end{aligned}\right\} \tag{104, 3'}$$

Diese Formeln stellen die Verallgemeinerung der üblichen Formeln für die Schwerpunktskoordinaten und die Relativkoordinaten zweier Teilchen dar. Die JACOBIschen Koordinaten sind orthogonal. Mit Hilfe des Übergangs von der Differentiation nach den einen Variablen zu der Differentiation nach den anderen läßt sich beweisen, daß[1])

$$D = \frac{1}{M} \nabla^2 + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{\mu_j} \nabla_j^2 \tag{104, 4}$$

ist, worin

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial \xi_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_N^2} = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \tag{104, 5}$$

und

$$\nabla_j^2 = \frac{\partial^2}{\partial \xi_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_j^2}. \tag{104, 6}$$

M ist dabei die Masse des ganzen Systems und μ_j die reduzierte Masse des Schwerpunkts der j ersten Teilchen und des $(j + 1)$-ten Teilchens:

$$M = \sum_{k=1}^{N} m_k\,, \tag{104, 7}$$

$$\frac{1}{\mu_j} = \frac{1}{\sum\limits_{k=1}^{j} m_k} + \frac{1}{m_{j+1}}, \tag{104, 8}$$

und

$$\sum_{k=1}^{N} \frac{\partial}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial \xi_N} = \frac{\partial}{\partial X}. \tag{104, 9}$$

Aus diesen Formeln folgt, daß der HAMILTONoperator (104, 1) in folgender Form geschrieben werden kann:

$$H = -\frac{h^2}{2M} \nabla^2 - \sum_{j=1}^{N-1} \frac{h^2}{2\mu_j} \nabla_j^2 + W(\xi_1, \ldots, \xi_{N-1}, \eta_1, \ldots, \eta_{N-1}, \zeta_1, \ldots, \zeta_{N-1}), \tag{104, 10}$$

wobei der Operator

$$T = -\frac{h^2}{2M} \nabla^2 = -\frac{h^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right) \tag{104, 11}$$

der Operator der kinetischen Energie des Schwerpunkts des gesamten Systems und der Operator

$$T_i = -\sum_{j=1}^{N-1} \frac{h^2}{2\mu_j} \nabla_j^2 \tag{104, 12}$$

der Operator der kinetischen Energie der relativen Teilchenbewegung ist. Wesentlich ist, daß die Koordinaten des Schwerpunkts in der Wechselwirkungs-

[1]) Siehe Anhang XI.

energie nicht enthalten sind. Formen wir $\xi_1, \ldots, \xi_{N-1}, \eta_1, \ldots, \eta_{N-1}$ $\zeta_1, \ldots, \zeta_{N-1}$ auf beliebige Relativkoordinaten $q_1, q_2, \ldots, q_{3N-3}$ um, so ändern wir damit den Operator $\boldsymbol{T}$ nicht. Daher kann man an Stelle von (102, 6′) ganz allgemein schreiben:

$$\boldsymbol{H} = -\frac{h^2}{2M} \nabla^2 + \boldsymbol{H}_i (q_1, q_2, \ldots, q_{3N-3}), \qquad (104, 13)$$

wo $\boldsymbol{H}_i$ der HAMILTON*operator der Relativbewegung* ist und die Schwerpunktkoordinaten nicht enthält. Ferner erhalten wir auf Grund von (104, 9) und (103, 1) einen neuen Ausdruck für den Operator des Gesamtimpulses:

$$\boldsymbol{p}_x = -ih\frac{\partial}{\partial X}, \quad \boldsymbol{p}_y = -ih\frac{\partial}{\partial Y}, \quad \boldsymbol{p}_z = -ih\frac{\partial}{\partial Z}. \qquad (104, 14)$$

Die Wellenfunktion ψ werden wir als Funktion der Schwerpunktskoordinaten X, Y, Z und der Relativkoordinaten $q_1, q_2, \ldots, q_{3N-3}$ betrachten. Die SCHRÖDINGERgleichung mit dem HAMILTONoperator (104, 13) läßt sich separieren, wenn man voraussetzt:

$$\Psi(X, Y, Z, q_1, q_2, \ldots, q_{3N-3}, t) = \Phi(X, Y, Z, t)\, \psi(q_1, q_2, \ldots, q_{3N-3}, t). \quad (104, 15)$$

Setzt man (104, 15) in die SCHRÖDINGERgleichung ein, erhält man

$$ih\frac{\partial \Phi}{\partial t}\psi + ih\Phi\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\psi\frac{h^2}{2M}\nabla^2\Phi + \Phi \boldsymbol{H}_i \psi. \qquad (104, 16)$$

Wenn wir aus dieser Gleichung $\Phi\psi$ herausheben und getrennt die Glieder gleichsetzen, die von X, Y, Z und von $q_1, q_2, \ldots, q_{3N-3}$ abhängen, so finden wir zwei Gleichungen:

$$ih\frac{\partial \Phi}{\partial t} = -\frac{h^2}{2M}\nabla^2\Phi, \qquad (104, 17)$$

$$ih\frac{\partial \psi}{\partial t} = \boldsymbol{H}_i\psi. \qquad (104, 18)$$

Die erste der Gleichungen bezieht sich auf die *Bewegung des Schwerpunkts*, die zweite auf die *relative Bewegung.* Dabei ist die erste Gleichung die für die Bewegung eines freien Teilchens mit der Masse M. Bei abwesenden äußeren Kräften bewegt sich der Schwerpunkt wie ein freier materieller Punkt. Die einfachste spezielle Lösung der Gleichung (104, 17) ist die DE BROGLIEsche Welle

$$\Phi(X, Y, Z, t) = \frac{1}{(2\pi h)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{i}{h}(Et - p_x X - p_y Y - p_z Z)} \qquad (104, 19)$$

Sie ist außerdem, wie sich aus (104, 9) ergibt, die Eigenfunktion des Operators des Gesamtimpulses $\boldsymbol{p}_x$, $\boldsymbol{p}_y$, $\boldsymbol{p}_z$, die zu den Eigenwerten p_x, p_y, p_z gehört. E ist der Eigenwert der kinetischen Bewegungsenergie des Systemschwerpunkts:

$$E = \frac{1}{2M}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2).$$

Die Wellenlänge λ dieser Wellen ist, wie sich aus (104,19) ergibt, ebenso wie für ein Elementarteilchen,

$$\lambda = \frac{2\pi h}{p} = \frac{2\pi h}{MV}, \quad p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}, \tag{104, 20}$$

wo V die Gruppengeschwindigkeit des Schwerpunkts ist.

Diese Schlußfolgerung ist wichtig, da sie besonders hervorhebt, daß die DE BROGLIEschen Wellen nicht irgendwelche mit der Natur (z. B. der Struktur der Teilchen) verbundene Schwingungen sind, sondern im Quantenbereich das allgemeine Gesetz der Bewegung freier Teilchen oder das Bewegungsgesetz des Schwerpunkts eines nicht unter der Einwirkung von äußeren Kräften stehenden Systems ausdrücken.

§ 105. Das Gesetz der Erhaltung des Drehimpulses eines Systems von Partikeln

Wir setzen ein System von N Teilchen voraus und bezeichnen die Projektionen des Drehimpulses eines Teilchens k auf die Koordinatenachsen mit m_x^k, m_y^k, m_z^k:

$$m_x^k = -ih\left(y_k \frac{\partial}{\partial z_k} - z_k \frac{\partial}{\partial y_k}\right), \tag{105, 1}$$

$$m_y^k = -ih\left(z_k \frac{\partial}{\partial x_k} - x_k \frac{\partial}{\partial z_k}\right), \tag{105, 1'}$$

$$m_z^k = -ih\left(x_k \frac{\partial}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial}{\partial x_k}\right), \tag{105, 1''}$$

wo x_k, y_k, z_k die Koordinaten des Teilchens k sind.

Dementsprechend bestimmen wir die Operatoren der Komponenten des Gesamtimpulsmoments des ganzen Teilchensystems, m_x, m_y, m_z nach den Formeln

$$m_x = \sum_{k=1}^{N} m_x^k, \tag{105, 2}$$

$$m_y = \sum_{k=1}^{N} m_y^k, \tag{105, 2'}$$

$$m_z = \sum_{k=1}^{N} m_z^k. \tag{105, 2''}$$

Wir wollen zeigen, daß der Operator des zeitlichen Differentialquotientendes Drehimpulses gleich dem Moment der auf das System einwirkenden Kräfte (genauer, gleich dem Operator des Kräftemoments) ist. Nach der allgemeinen Definition des Differentialquotienten eines Operators haben wir

$$\frac{dm_x}{dt} = \frac{i}{h}(Hm_x - m_xH). \tag{105, 3}$$

Der HAMILTONoperator $\boldsymbol{H}$ ist nach (102, 6′)

$$\boldsymbol{H} = \sum_{k=1}^{N} \left\{ -\frac{h^2}{2m_k} \nabla_k^2 + U_k \right\} + \sum_{k \neq j = 1}^{N} U_{kj}. \tag{105, 4}$$

Bei der Berechnung der Operatorenvertauschung in (105, 3) müssen wir berücksichtigen, daß jeder Summand $\boldsymbol{m}_x^k$ im Operator $\boldsymbol{m}_x$ nur auf jene Glieder von $\boldsymbol{H}$ einwirkt, die die Koordinaten des Teilchens k enthalten.

Die Operatoren ∇_k^2 sind mit dem Operator $\boldsymbol{m}_x^k$ vertauschbar. Wir wissen, daß wir den Operator der kinetischen Energie in folgender Form darstellen können:

$$-\frac{h^2}{2m_k} \nabla_k^2 = \boldsymbol{T}_{r_k} + \frac{(\boldsymbol{m}^k)^2}{2m_k r_k^2}, \tag{105, 5}$$

wo $\boldsymbol{T}_{r_k}$ der Operator jenes Teils der kinetischen Teilchenenergie ist, der der Bewegung des Teilchens in Richtung des Radiusvektors $\mathfrak{r}_k$ entspricht, und $(\boldsymbol{m}^k)^2$ das Quadrat des Drehimpulses des k-ten Teilchens ist. $\boldsymbol{m}_x^k$ ist sowohl mit $\boldsymbol{T}_{r_k}$ als auch mit $(\boldsymbol{m}^k)^2$ vertauschbar. Daher ist $\boldsymbol{m}_x^k$ auch mit $-\frac{h^2}{2m_k} \nabla_k^2$ vertauschbar.

Wir berechnen jetzt die Vertauschung von $\boldsymbol{m}_x^k$ und U_k:

$$U_k \boldsymbol{m}_x^k - \boldsymbol{m}_x^k U_k = -ih \left\{ U_k \left(y_k \frac{\partial}{\partial z_k} - z_k \frac{\partial}{\partial y_k} \right) - \left(y_k \frac{\partial}{\partial z_k} - z_k \frac{\partial}{\partial y_k} \right) U_k \right\}$$

$$= ih \left(y_k \frac{\partial U_k}{\partial z_k} - z_k \frac{\partial U_k}{\partial y_k} \right). \tag{105, 6}$$

Schließlich suchen wir noch die Vertauschung

$$U_{kj} \boldsymbol{m}_x^k - \boldsymbol{m}_x^k U_{kj} = ih \left(y_k \frac{\partial U_{kj}}{\partial z_k} - z_k \frac{\partial U_{kj}}{\partial y_k} \right)$$

$$= ih \frac{\partial U_{kj}}{\partial r_{kj}} \left(y_k \frac{z_k - z_j}{r_{kj}} - z_k \frac{y_k - y_j}{r_{kj}} \right) = ih\, (z_k y_j - z_j y_k) \frac{\partial U_{kj}}{\partial r_{kj}} \frac{1}{r_{kj}}. \tag{105, 7}$$

Setzen wir (105, 6) und (105, 7) in (105, 3) ein, so finden wir

$$\frac{d\boldsymbol{m}_x}{dt} = -\sum_{k=1}^{N} \left(y_k \frac{\partial U_k}{\partial z_k} - z_k \frac{\partial U_k}{\partial y_k} \right) - \sum_{k \neq j=1}^{N} (z_k y_j - y_k z_j) \frac{\partial U_{kj}}{\partial r_{kj}} \frac{1}{r_{kj}}.$$

Die letzte Summe ist Null, wovon wir uns sofort überzeugen, wenn wir die Indizes k und j vertauschen. Wir bekommen daher

$$\frac{d\boldsymbol{m}_x}{dt} = -\sum_{k=1}^{N} \left(y_k \frac{\partial U_k}{\partial z_k} - z_k \frac{\partial U_k}{\partial y_k} \right). \tag{105, 8}$$

Der rechts stehende Ausdruck ist nichts anderes als der Operator der Projektion des Gesamtdrehmoments auf die x-Achse. Auf gleiche Weise erhalten wir

$$\frac{d\boldsymbol{m}_y}{dt} = -\sum_{k=1}^{N}\left(z_k \frac{\partial U_k}{\partial x_k} - x_k \frac{\partial U_k}{\partial z_k}\right), \tag{105, 8'}$$

$$\frac{d\boldsymbol{m}_z}{dt} = -\sum_{k=1}^{N}\left(x_k \frac{\partial U_k}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial U_k}{\partial x_k}\right). \tag{105, 8''}$$

Wir erhalten somit den aus der klassischen Mechanik bekannten Satz: *Die Änderung des Drehimpulses in der Zeiteinheit ist gleich dem Moment der auf das System einwirkenden äußeren Kräfte.* Ähnlich wie der Satz vom Gesamtimpuls wird auch dieser Satz in der Quantenmechanik für Operatoren formuliert.

Ist das Moment der äußeren Kräfte gleich Null, so bleibt der Gesamtdrehimpuls des Systems erhalten:

$$\frac{d\boldsymbol{m}_x}{dt} = \frac{d\boldsymbol{m}_y}{dt} = \frac{d\boldsymbol{m}_z}{dt} = 0. \tag{105, 9}$$

Folglich ändern sich bei fehlenden äußeren Kräften weder der Mittelwert $\overline{m}_x$, $\overline{m}_y$, $\overline{m}_z$ des Drehimpulses noch die Wahrscheinlichkeiten $w(m_x')$, $w(m_y')$, $w(m_z')$, einen bestimmten Wert für eine beliebige Drehimpulskomponente zu finden, mit der Zeit.

Berücksichtigt man den Spin der Teilchen, dann muß der Operator des Gesamtdrehimpulses nach folgenden Formeln ermittelt werden:

$$\boldsymbol{m}_x = \sum_{k=1}^{N} (\boldsymbol{m}_x^k + \boldsymbol{s}_x^k), \tag{105, 10}$$

$$\boldsymbol{m}_y = \sum_{k=1}^{N} (\boldsymbol{m}_y^k + \boldsymbol{s}_y^k), \tag{105, 10'}$$

$$\boldsymbol{m}_z = \sum_{k=1}^{N} (\boldsymbol{m}_z^k + \boldsymbol{s}_z^k), \tag{105, 10''}$$

wo $\boldsymbol{s}_x^k$, $\boldsymbol{s}_y^k$, $\boldsymbol{s}_z^k$ die Operatoren (zweireihige Matrizen) der Komponenten des mechanischen Eigenmoments (Eigendrehimpulses) des k-ten Teilchens sind. Der Satz der Erhaltung des Gesamtdrehimpulses bleibt auch für diesen Fall gültig. Sind keine auf die Spins einwirkenden Kräfte vorhanden, so unterscheidet sich die Beweisführung dieses Satzes in nichts von dem vorher gebrachten, da unter dieser Voraussetzung der HAMILTONoperator des Systems mit sämtlichen Operatoren $\mathfrak{s}_k$ vertauschbar ist.

Da die Operatoren $\boldsymbol{m}_x^k$, $\boldsymbol{m}_y^k$, $\boldsymbol{m}_z^k$, $\boldsymbol{s}_x^k$, $\boldsymbol{s}_y^k$, $\boldsymbol{s}_z^k$, die verschiedenen Teilchen (verschiedenes k) angehören, untereinander vertauschbar sind, so kann man nach den bekannten Regeln für die Vertauschung der Komponenten des Bahn-

moments (25, 5) und Spinmoments (59, 1) leicht die Vertauschungsregeln für den Gesamtdrehimpuls des Teilchensystems finden:

$$\boldsymbol{m}_x\boldsymbol{m}_y - \boldsymbol{m}_y\boldsymbol{m}_x = ih\boldsymbol{m}_z, \qquad (105,\ 11)$$

$$\boldsymbol{m}_y\boldsymbol{m}_z - \boldsymbol{m}_z\boldsymbol{m}_y = ih\boldsymbol{m}_x, \qquad (105,\ 11')$$

$$\boldsymbol{m}_z\boldsymbol{m}_x - \boldsymbol{m}_x\boldsymbol{m}_z = ih\boldsymbol{m}_y. \qquad (105,\ 11'')$$

$$\boldsymbol{m}^2\boldsymbol{m}_x - \boldsymbol{m}_x\boldsymbol{m}^2 = 0, \qquad (105,\ 12)$$

$$\boldsymbol{m}^2\boldsymbol{m}_y - \boldsymbol{m}_y\boldsymbol{m}^2 = 0, \qquad (105,\ 12')$$

$$\boldsymbol{m}^2\boldsymbol{m}_z - \boldsymbol{m}_z\boldsymbol{m}^2 = 0, \qquad (105,\ 12'')$$

wo $\boldsymbol{m}^2$ der Operator des Quadrates des Gesamtdrehimpulses ist:

$$\boldsymbol{m}^2 = \boldsymbol{m}_x^2 + \boldsymbol{m}_y^2 + \boldsymbol{m}_z^2. \qquad (105,\ 13)$$

Weiter unten wird auf Grund dieser Vertauschungsregeln bewiesen, daß der Gesamtdrehimpuls eines Teilchensystems sich nach folgenden Formeln quantelt:

$$\boldsymbol{m}^2 = h^2 J(J + 1), \qquad (105,\ 14)$$

$$\boldsymbol{m}_z = h m_J, \qquad |m_J| \leqq J, \qquad (105,\ 15)$$

wobei J entweder eine ganze Zahl 0, 1, 2, 3 ... oder ein ganzzahliges Vielfaches einer halben $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \ldots$, ist, je nach der Zahl der Teilchen und ihres Spins. Die Ungleichung $|m_J| \leqq J$ bedeutet, daß $m_J = J, J - 1, J - 2, \ldots, -J$ ist. Anders gesagt, wir haben insgesamt $2J + 1$ quantenmechanische Orientierungen des Gesamtdrehimpulses in bezug auf eine beliebige Richtung z.

Wir bemerken, daß J für eine gerade Zahl Elektronen stets eine ganze, für eine ungerade ein ganzzahliges Vielfaches einer halben Zahl ist, da ein Elektron halbzahligen Spin $\frac{1}{2}$ besitzt.

Die Komponenten (105, 2, 2′, 2″) des Gesamtbahndrehimpulses

$$\mathfrak{M}_L = \sum_{k=1}^{N} \mathfrak{M}_k \qquad (105,\ 16)$$

und des Gesamtspinmoments

$$\mathfrak{M}_S = \sum_{k=1}^{N} \mathfrak{s}_k \qquad (105,\ 17)$$

folgen den gleichen Vertauschungsregeln wie die Komponenten des Gesamtdrehimpulses. Sie quanteln sich daher nach den analogen Formeln

$$\boldsymbol{m}_L^2 = h^2 L(L+1), \quad L = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{105, 18}$$

$$\boldsymbol{m}_{zL} = h m_L, \quad |m_L| \leqq L. \tag{105, 19}$$

$$\boldsymbol{m}_S^2 = h^2 S(S+1), \quad S = 0, 1, 2, 3, \ldots \quad \text{oder} \quad S' = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \ldots \tag{105, 20}$$

$$\boldsymbol{m}_{zS} = h m_S, \quad |m_S| \leqq S. \tag{105, 21}$$

Bei gegebenem Wert des Gesamtbahndrehimpulses L und gegebenem Wert des Gesamtspinmoments S sind je nach der gegenseitigen Orientierung der Vektoren $\mathfrak{m}_L$ und $\mathfrak{m}_S$ verschiedene Werte von J möglich. Abb. 45 (S. 253) kann als Veranschaulichung der Addition dieser Drehimpulse dienen.

Offensichtlich kann J sämtliche Werte von $L + S$, entsprechend der parallelen Orientierung von $\mathfrak{m}_L$ und $\mathfrak{m}_S$, bis $|L - S|$, entsprechend der antiparallelen Orientierung dieser Vektoren, annehmen, d. h.

$$J = L + S, \quad |L + S - 1|, \quad |L + S - 2|, \ldots, |L - S|. \tag{105,22}$$

Insgesamt sind $(2S + 1)$ Werte vorhanden. Alle Zustände mit dem gleichen L und S bilden ein Multiplett, eine Gruppe von Niveaus, die infolge der schwachen Wechselwirkung zwischen Spin und Bahnbewegung (vgl. § 65) benachbart liegen. Die Zahl der Niveaus beträgt im Multiplett, wie wir sahen, $2S + 1$.

Der Gesamtdrehimpuls J des Systems, sein Bahndrehimpuls L und Spinmoment s kennzeichnen den Term des ganzen Atoms. Wie für ein Elektron (vgl. § 65) werden die Terme mit $L = 0, 1, 2, 3, \ldots$ (diesmal mit großen Buchstaben) entsprechend als $S, P, D F, \ldots$ bezeichnet. Rechts unten wird das Zeichen angefügt, das den Wert des Gesamtdrehimpulses J angibt, links oben das Zeichen, das die Multiplizität des Terms angibt und damit gleichzeitig auch den gesamten Spin anzeigt. Zum Beispiel bedeutet ${}^4F_{\frac{3}{2}}$ den Term, für den $L = 3$, $J = \frac{3}{2}$, $S = \frac{3}{2}$. ${}^6S_{\frac{5}{2}}$ bedeutet den Term mit $L = 0$, $J = \frac{5}{2}$, $S = \frac{5}{2}$.

Die Formel (105, 15) läßt sich sofort beweisen, wenn man bemerkt, daß die einzelnen Glieder der Summe (105, 10″) untereinander vertauschbar sind und folglich gleichzeitig so in Diagonalform gebracht werden können, daß der Eigenwert von $\boldsymbol{m}_z$ gleich der Summe der Eigenwerte von $\boldsymbol{m}_z^k + \boldsymbol{s}_z^k$ ist. Aber die Eigenwerte der letzteren sind gleich hm^k, wo m^k eine ganze Zahl oder ein ganzzahliges Vielfaches einer halben Zahl ist, je nach dem Wert des Teilchenspins. Daher ist (wir lassen den Index J weg)

$$\boldsymbol{m}_z = \sum_{k=1}^{N} h m^k = h m, \qquad m = \sum_{k=1}^{N} m^k. \tag{105, 23}$$

Um die Eigenwerte von $\boldsymbol{m}^2$ zu bestimmen, führen wir die Operatoren

$$A = \boldsymbol{m}_x + i\boldsymbol{m}_y, \qquad B = \boldsymbol{m}_x - i\boldsymbol{m}_y$$

ein. Unter Verwendung von (105, 12) erhalten wir

$$A m_z - m_z A = -hA, \qquad B m_z - m_z B = +hB. \tag{105, 24}$$

Wir schreiben nun diese Gleichungen als Matrizenprodukte auf, wobei wir die Darstellung wählen, in der m_z diagonal ist. Wir erhalten dann

$$\left.\begin{aligned} A_{m'm''}hm'' - hm'A_{m'm''} &= -hA_{m'm''} \\ B_{m'm''}hm'' - hm'B_{m'm''} &= +hB_{m'm''} \end{aligned}\right\} \tag{105, 25}$$

oder

$$A_{m'm''}(m'' - m' + 1) = 0, \quad B_{m'm''}(m'' - m' - 1) = 0. \tag{105, 26}$$

Daraus folgt: Die einzigen nicht verschwindenden Elemente von A und B sind $A_{m,m-1}$ und $B_{m,m+1}$. Der Operator des Quadrats des Gesamtmoments m^2 kann auf zweierlei Art durch die Operatoren A und B ausgedrückt werden, nämlich

$$m^2 = AB + m_z^2 - hm_z, \tag{105, 27}$$

$$m^2 = BA + m_z^2 + hm_z. \tag{105, 27'}$$

Daraus folgt

$$AB = m^2 + \frac{h^2}{4} - \left(m_z - \frac{h}{2}\right)^2, \tag{105, 28}$$

$$BA = m^2 + \frac{h^2}{4} - \left(m_z + \frac{h}{2}\right)^2. \tag{105, 28'}$$

Nehmen wir das Diagonalelement (m, m) dieser Gleichungen, so erhalten wir

$$(AB)_{mm} = A_{m,m-1}B_{m-1,m} = m^2 + \frac{h^2}{4} - h^2\left(m - \frac{1}{2}\right)^2, \tag{105, 29}$$

$$(BA)_{mm} = B_{m,m+1}A_{m+1,m} = m^2 + \frac{h^2}{4} - h^2\left(m + \frac{1}{2}\right)^2. \tag{105, 29'}$$

Wir nehmen jetzt die Größe m^2 als gegeben an. Dann sind die möglichen Werte von $|m|$ begrenzt. Denn es gilt

$$m^2 = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2,$$

und der Eigenwert von $m_x^2 + m_y^2$ kann nicht negativ sein. Wir bezeichnen nun den niedrigeren Wert von m mit m' und den höheren mit m''. Dann folgt aus (105, 29) und (105, 29') (da $A_{m',m'-1} = 0$, $B_{m',m'-1} = 0$ und $A_{m''+1,m''} = 0$, $B_{m'',m''+1} = 0$):

$$m^2 + \frac{h^2}{4} = h^2\left(m' - \frac{1}{2}\right)^2,$$

$$m^2 + \frac{h^2}{4} = h^2\left(m'' + \frac{1}{2}\right)^2.$$

Daraus folgt

$$m' = \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{m^2}{h^2} + \frac{1}{4}}, \tag{105, 30}$$

$$m'' = -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{m^2}{h^2} + \frac{1}{4}}. \tag{105, 30'}$$

Die Differenz $m'' - m' + 1$ ist eine ganze Zahl, die gleich der Zahl der verschiedenen möglichen m_z bei gegebenem $\mathfrak{m}^2$ ist. Wir setzen $m'' - m' + 1 = 2J + 1$. Dann erhalten wir aus (105, 30) und (105, 30')

$$2J + 1 = 2\sqrt{\frac{\mathfrak{m}^2}{\hbar^2} + \frac{1}{4}}$$

oder

$$\mathfrak{m}^2 = \hbar^2 J(J+1). \qquad (105, 31)$$

Infolge der Gleichberechtigung der positiven und negativen Werte von m_z müssen wir m'' gleich $- m'$ setzen. Das ergibt zusammen mit (105, 15):

$$|m| \leqq J, \quad \text{wo} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm J \quad \text{oder} \quad m = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \ldots, \pm J.$$

Bei der Beweisführung verwandten wir nur die Vertauschungsregeln für die Operatoren der Impulsprojektionen (105, 11). Da den gleichen Vertauschungsregeln getrennt für sich auch die Projektionen des Operators des Gesamtbahndrehimpulses (105, 16) und des Gesamtspinmoments (105, 17) folgen, so sind damit zugleich auch die Formeln (105, 18), (105, 19) und (105, 20), (105, 21) bewiesen.

Aus diesen Formeln und aus (105, 14) folgt, daß der Operator des skalaren Produkts

$$2\mathfrak{m}\mathfrak{m}_s = \mathfrak{m}^2 - \mathfrak{m}_L^2 + \mathfrak{m}_S^2$$

die Eigenwerte

$$2\mathfrak{m}\mathfrak{m}_s = \hbar^2 \{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)\} \qquad (105, 32)$$

besitzt, so daß die Formel (64,14) für ein Teilchen einen Sonderfall von (105, 32) darstellt.

Wiederholt man die Überlegungen des § 74, kann man leicht die Formel für die Energie eines Teilchensystems in einem Magnetfeld ableiten:

$$W = \hbar O_L m \left\{1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}\right\}, \qquad (105, 33)$$

so daß (74, 23) den Sonderfall von (105, 33) für ein Teilchen darstellt. Die Formel (105,33) gibt die Niveauaufspaltung im Magnetfeld für ein System von Elektronen (kompliziertes Atom) an.

§ 106. Die Eigenfunktionen des Operators des Drehimpulses eines Systems. Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten

Die Eigenfunktionen des Operators des Gesamtdrehimpulses eines Systems sind komplizierte Funktionen der Winkel- und Spinfunktionen des Systems und der Quantenzahlen. Man kann sie jedoch häufig durch Eigenfunktionen von Drehimpulsen von Teilsystemen ausdrücken.

Wir betrachten als einfachsten Fall ein System, das aus zwei Teilsystemen bestehen möge. Die Operatoren der Drehimpulse der Teilsysteme, die miteinander vertauschbar sein sollen, seien $\mathfrak{m}_1$ und $\mathfrak{m}_2$. Sie können Bahndrehimpulse und Spins von zwei Teilchen, Bahndrehimpulse und Spin eines Teilchens usw. darstellen.

Der Gesamtdrehimpuls soll ein Integral der Bewegung sein. Der Zustand des Systems kann durch die Quantenzahlen j_1, j_2, m_1, m_2 (j_1, j_2 sind die

Quantenzahlen der Drehimpulse der Teilsysteme und m_1, m_2 die Quantenzahlen der z-Komponenten der Drehimpulse) oder durch die Quantenzahlen J, m, j_1, j_2 charakterisiert werden (J und m sind die Quantenzahlen des Gesamtdrehimpulses und seiner z-Komponente, wobei $m = m_1 + m_2$ gilt [vgl. (105, 23)]).

Wir stellen uns nun die Aufgabe, die Wellenfunktionen des Systems durch die Wellenfunktionen der Teilsysteme auszudrücken.

Die Funktionen $Y_{j_1 m_1}$ ($Y_{j_2 m_2}$) mögen gemeinsame Eigenfunktionen der Operatoren m_1^2 (m_2^2) und m_{1z} (m_{2z}) sein. Dann ist das Produkt $Y_{j_1 m_1} Y_{j_2 m_2}$ Eigenfunktion des Operators der z-Komponente des Gesamtdrehimpulses

$$m_z = m_{1z} + m_{2z}$$

zum Eigenwert $m = m_1 + m_2$.

Mit $y^m_{J j_1 j_2}$ bezeichnen wir die gemeinsame Eigenfunktion der Operatoren m^2 und m_z. Sie kann als Linearkombination der Produkte $Y_{j_1 m_1} Y_{j_2 m_2}$ geschrieben werden:

$$y^m_{J j_1 j_2} = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} (j_1 j_2 m_1 m_2 \mid J m)\, Y_{j_1 m_1} Y_{j_2 m_2}. \tag{106, 1}$$

Die Koeffizienten $(j_1 j_1 m_1 m_2 \mid J m)$ sind reelle Zahlen. Man nennt sie CLEBSCH-GORDAN-Koeffizienten.[1]) Sie sind für $m \neq m_1 + m_2$ gleich Null, so daß die Doppelsumme in (106, 1) in Wirklichkeit eine einfache ist. Die Funktionen $y^m_{J j_1 j_2}$ hängen von denselben Variablen ab wie die Funktionen $Y_{j_1 m_1}$ und $Y_{j_2 m_2}$. Ist insbesondere eine von ihnen eine Winkel- und die andere eine Spinfunktion, so hat man es mit einer Spin-Winkel-Funktion $y^m_{J j_1 j_2}$ zu tun. Gerade dieser Fall wurde im § 64 betrachtet, wo die Eigenfunktionen des Operators des Gesamtdrehimpulses (Spin- und Bahndrehimpuls) eines Teilchens gesucht wurden. Die Koeffizienten bei $Y_{l,m}$ und $Y_{l,m+1}$ in den Formeln (64,28) und (64,28′) sind die CLEBSCH-GORDAN-Koeffizienten für $j_2 = 1/2$.[2]) Für die Spinfunktionen werden in diese Formeln ihre Werte eingesetzt (0,1).

Der Ausdruck (106, 1) gestattet eine inverse Transformation:

$$Y_{j_1 m_1} Y_{j_2 m_2} = \sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{m=-J}^{J} (j_1 j_2 m_1 m_2 | J m)\, y^m_{J j_1 j_2}. \tag{106, 2}$$

(Die Summe über m enthält praktisch nur den einen Term mit $m = m_1 + m_2$.)

Aus der Bedingung, daß die Funktionensysteme Y_{jm} und $y^m_{J j_1 j_2}$ orthogonal sein müssen, ergeben sich die folgenden Orthogonalitätsbedingungen für die

---

[1]) Näheres findet man im Buch von E. U. CONDON und G. H. SHORTLEY, Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press, London, 1935.

Bezüglich der Bezeichnungen vgl. A.C. Давыдов, Теория атомного ядра, Moskau 1958 (Deutsche Übersetzung: A. S. DAWYDOW, Theorie des Atomkerns, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963).

[2]) Die Größen m, l und $m \pm 1/2$ in den Formeln (64,28) entsprechen m_1, j_1 und m in (106,1).

CLEBSCH-GORDAN-Koeffizienten:

$$\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} (j_1 j_2 m_1 m_2 | J m)\,(j_1 j_2 m_1 m_2 | J' m') = \delta_{JJ'}\,\delta_{mm'}, \tag{106, 3}$$

$$\sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{m=-J}^{J} (j_1 j_2 m_1 m_2 | J m)\,(j_1 j_2 m_1' m_2' | J m) = \delta_{m_1 m_1'}\,\delta_{m_2 m_2'}, \tag{106, 4}$$

$$\sum_{m=-J}^{J} \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} (j_1 j_2 m_1 m_2 | J m)\,(j_1 j_2' m_1 m_2' | J m) = \frac{2J+1}{2j_2+1}\,\delta_{j_2 j_2'}\,\delta_{m_2 m_2'}. \tag{106, 5}$$

Die CLEBSCH-GORDAN-Koeffizienten genügen ferner den Symmetriebeziehungen

$$(j_1 j_2 m_1 m_2 | J m) = (-1)^{j_1+j_2-J}\,(j_1 j_2, -m_1, -m_2 | J, -m), \tag{106, 6}$$

$$(j_1 j_2 m_1 m_2 | J m) = (-1)^{j_1+j_2-J}\,(j_2 j_1 m_2 m_1 | J m), \tag{106, 7}$$

$$\sqrt{2j_1+1}\,(j_1 j_2 m_1 m_2 | J m) = (-1)^{j_2+m_2}\sqrt{2J+1}\,(J j_2, -m, m_2 | j_1, -m_1), \tag{106, 8}$$

$$\sqrt{2j_2+1}\,(j_1 j_2 m_1 m_2 | J m) = (-1)^{j_1-m_1}\sqrt{2J+1}\,(j_1 J m_1, -m | j_2, -m_2), \tag{106, 9}$$

$$\sqrt{2j_1+1}\,(j_1 j_2 m_1 m_2 | J m) = (-1)^{j_1-J+m_2}\sqrt{2J+1}\,(j_2 J m_2, -m | j_1, -m_1). \tag{106, 10}$$

Im folgenden geben wir Tabellen der CLEBSCH-GORDAN-Koeffizienten für $j_2 = {}^1/_2$ und 1 an.

Wegen der Symmetrieeigenschaften der CLEBSCH-GORDAN-Koeffizienten können diese Tabellen in allen Fällen benutzt werden, in denen irgendeine von den Quantenzahlen j_1, j_2, J gleich ${}^1/_2$ bzw. 1 ist. Wir geben noch die Werte bestimmter CLEBSCH-GORDAN-Koeffizienten an. Für $J = j_1 + j_2$ gilt

$$(j_1 j_2, j_1 j_2 | J J) = (j_1 j_2, -j_1, -j_2 | J, -J) = 1 \tag{106, 11}$$

CLEBSCH-GORDAN-Koeffizienten $(j_1\,{}^1/_2\; m_1 m_2 | J m)$

J	$m_2 = {}^1/_2$	$m_2 = -{}^1/_2$
$j_1 + {}^1/_2$	$\left(\frac{j_1 + m + {}^1/_2}{2j_1+1}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{j_1 - m + {}^1/_2}{2j_1+1}\right)^{1/2}$
$j_1 - {}^1/_2$	$\left(\frac{j_1 - m + {}^1/_2}{2j_1+1}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{j_1 + m + {}^1/_2}{2j_1+1}\right)^{1/2}$

CLEBSCH-GORDAN-Koeffizienten $(j_1\, 1\, m_1 m_2 | J\, m)$

J	$m_2 = 1$	$m_2 = 0$	$m_2 = -1$
$j_1 + 1$	$\left[\frac{(j_1+m)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j_1-m+1)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(j_1+1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}\right]^{1/2}$
j_1	$-\left[\frac{(j_1+m)(j_1-m+1)}{2j_1(j_1+1)}\right]^{1/2}$	$\frac{m}{\sqrt{j_1(j_1+1)}}$	$\left[\frac{(j_1-m)(j_1+m+1)}{2j_1(j_1+1)}\right]^{1/2}$
$j_1 - 1$	$\left[\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{2j_1(2j_1+1)}\right]^{1/2}$	$-\left[\frac{(j_1-m)(j_1+m)}{j_1(2j_1+1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j_1+m+1)(j_1+m)}{2j_1(2j_1+1)}\right]^{1/2}$

für beliebige j_1 und j_2. Für den Fall der Addition von zwei antiparallelen Spins haben wir

$$({}^1/_2, -{}^1/_2, {}^1/_2, -{}^1/_2) = -(-{}^1/_2, {}^1/_2, -{}^1/_2, {}^1/_2 | 00) = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad (106, 12)$$

d.h., die Wellenfunktion eines Systems mit zwei antiparallelen Spins ist

$$S(s_{z1}, s_{z2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [S_{+1/2}(s_{z1}) S_{-1/2}(s_{z2}) - S_{-1/2}(s_{z1}) S_{+1/2}(s_{z2})] \quad (106, 13)$$

[(vgl. 121, 13)].

Die allgemeine Formel für CLEBSCH-GORDAN-Koeffizienten findet man in einer Arbeit von WIGNER.[1])

§ 107. Der Zusammenhang der Erhaltungssätze mit den Symmetrieeigenschaften von Raum und Zeit

Der physikalische Raum ist homogen und isotrop. Die Zeit besitzt die Eigenschaft der Homogenität. Hinsichtlich reversibler Prozesse sind ferner die Vorzeichen der Zeit gleichberechtigt.

Die genannten Eigenschaften von Raum und Zeit kommen in den grundlegenden Erhaltungssätzen der Quantenmechanik für ein abgeschlossenes System zum Ausdruck.

A. Der Energieerhaltungssatz

Wir untersuchen die Folgerungen, die sich aus der Homogenität der Zeit ergeben. Die Zeit werde um die infinitesimale Größe Δt verschoben. Dabei geht die Wellenfunktion ψ des Systems in $\psi' = \psi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \ldots, \mathfrak{r}_N, t + \Delta t)$ über. Wir können uns die Änderung der Funktion durch die infinitesimale unitäre Transformation S_t bewirkt denken (vgl. § 28):

$$\psi' = S_t \psi. \quad (107, 1)$$

[1]) E. P. WIGNER, Gruppentheorie, Braunschweig, 1931.

Dabei ist $S_t = 1 + iL \Delta t$ (L ist ein hermitescher Operator).

Andererseits gilt

$$\psi' - \psi = \frac{\partial \psi}{\partial t} \Delta t,$$

und durch Vergleich mit (107, 1) folgt

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = iL\psi.$$

Diese Gleichung stimmt mit der SCHRÖDINGERgleichung überein, wobei

$$L = -\frac{1}{h} H.$$

Wegen der Homogenität der Zeit müssen L und daher auch H zeitunabhängig sein. Es gilt also $\partial H/\partial t = 0$, mithin auch

$$\frac{dH}{dt} = [H, H] = 0. \quad (107, 2)$$

Diese Gleichung drückt den Energieerhaltungssatz für ein abgeschlossenes System aus.

B. Der Impulserhaltungssatz

Wir betrachten ein abgeschlossenes System von Teilchen und verschieben alle Koordinaten (Radiusvektoren) $\mathfrak{r}_k$ um die infinitesimale Größe $\Delta \mathfrak{r}$. Es gilt dann

$$\psi' = \psi(\mathfrak{r}_1 + \Delta \mathfrak{r}, \ldots, \mathfrak{r}_N + \Delta \mathfrak{r}, t) = \psi(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_N, t) + \Delta \mathfrak{r} \sum_{k=1}^{N} \nabla_k \psi, \quad (107, 3)$$

wobei ∇_k der Gradient bezüglich der Koordinaten des k-ten Teilchens ist.

Betrachtet man diese Verschiebung als infinitesimale unitäre Transformation

$$S_r = 1 + i\mathfrak{g} \Delta \mathfrak{r},$$

wobei $\mathfrak{g}$ ein hermitescher Operator ist, so finden wir

$$\mathfrak{g} = -i \sum_{k=1}^{N} \nabla_k. \quad (107, 4)$$

Der Operator $\mathfrak{g}$ unterscheidet sich nur durch den Faktor h vom Operator $\mathfrak{p}$ des Gesamtimpulses des Systems (103, 1).

Da die Verschiebungen im Raum (S_r) und in der Zeit (S_t) in beliebiger Reihenfolge durchgeführt werden können (bei Abwesenheit äußerer Kräfte), sind S_r und S_t miteinander vertauschbar, d.h., es gilt $[L, \mathfrak{g}] = 0$ und folglich auch $[\mathfrak{p}, H] = 0$. Die letzte Beziehung bedeutet

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dt} = 0. \quad (107, 5)$$

Der Gesamtimpuls eines abgeschlossenen Systems bleibt also erhalten.

C. Der Drehimpulserhaltungssatz

Wir betrachten eine infinitesimale Drehung eines Systems im isotropen Raum bezüglich der z-Achse um den Winkel $\triangle \varphi_z$. Die Drehung führt zur Änderung der Koordinaten des k-ten Teilchens um

$$\triangle \mathfrak{r}_k = \{y_k \triangle \varphi_z, \; - x_k \triangle \varphi_z, 0\}. \tag{107, 6}$$

Die neue Funktion $\psi' = \psi(\mathfrak{r}_1 + \triangle \mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_N + \triangle \mathfrak{r}_N, t)$ kann aus der alten mit Hilfe der infinitesimalen unitären Transformation

$$S_{\varphi_z} = 1 + i M_z \triangle \varphi_z, \; \psi' = S_{\varphi_z} \psi \tag{107, 7}$$

gewonnen werden.

Andererseits erhält man bei Berücksichtigung von (107, 6)

$$\psi(\mathfrak{r}_1 + \triangle \mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_N + \triangle \mathfrak{r}_N, t) = \psi(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_N, t) - \sum_{k=1}^{N} \left(x_k \frac{\partial \psi}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} \right) \triangle \varphi_z . \tag{107, 8}$$

Vergleicht man (107, 7) mit (107, 8), so findet man

$$M_z = -i \sum_{k=1}^{N} \left(x_k \frac{\partial}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial}{\partial x_k} \right), \tag{107, 9}$$

d.h., M_z unterscheidet sich nur durch einen Faktor vom Operator m_z der z-Komponente des Gesamtdrehimpulses. Analoge Beziehungen erhält man für die Drehungen um die beiden anderen Achsen. Es gilt also

$$S_\varphi = 1 - \frac{i}{h} \mathfrak{m} \overrightarrow{\triangle \varphi}, \tag{107, 10}$$

wobei $\mathfrak{m}$ der Operator des Drehimpulses des Systems ist.

Wegen der Isotropie des Raums und der Homogenität der Zeit sind die Operatoren S_φ und S_t und folglich $\mathfrak{m}$ und H miteinander vertauschbar. Es gilt also $[\mathfrak{m}, H] = 0$. Daher folgt

$$\frac{d\mathfrak{m}}{dt} = 0. \tag{107, 11}$$

Der Drehimpuls des Systems ist also ein Integral der Bewegung.

D. Das Gesetz von der Umkehrbarkeit der Prozesse in der Quantenmechanik

Wir betrachten die Operation T der Zeitumkehr ($t \to -t$). Die Bewegungsgleichungen sind im Falle reversibler Prozesse Invariante dieser Transformation. In der Quantenmechanik sind alle Prozesse reversibel.[1]) Daher muß der Operation T eine bestimmte unitäre Transformation der Wellenfunktion und der Operatoren entsprechen, welche die Eigenschaft der Umkehrbarkeit ausdrückt.

---

[1]) Diese Feststellung bezieht sich nicht auf den Meßprozeß, der auch irreversibel sein kann.

Wir betrachten zuerst die SCHRÖDINGERgleichung ohne elektromagnetisches Feld:

$$i h \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi, \quad H = \frac{1}{2m}(-ih\nabla)^2 + U. \tag{107, 12}$$

Ersetzen wir t durch $-t$, so erhalten wir

$$-ih\frac{\partial \psi'}{\partial t} = H\psi', \tag{107, 12'}$$

wobei $\psi' = \psi(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_N, -t) = S_T$.

Vergleicht man (107, 12') mit der SCHRÖDINGERgleichung für die konjugiert komplexe Funktion

$$-ih\frac{\partial \psi^*}{\partial t} = H\psi^*, \tag{107, 12''}$$

so findet man

$$\psi' = S_T\psi = \psi^*. \tag{107, 13}$$

Die Bewegung in zeitlich umgekehrter Folge wird also durch die konjugiert komplexe Funktion beschrieben.

Im Falle geladener Teilchen, die sich in einem äußeren elektromagnetischem Feld bewegen, muß man außer der Zeit auch die Vorzeichen des Magnetfeldes und des Spins umkehren:

$$S_T\mathfrak{A} = -\mathfrak{A}\, S_T, \tag{107, 14}$$

$$S_T\vec{\sigma} = -\vec{\sigma} S_T. \tag{107, 15}$$

In der Tat geht die PAULIgleichung (61, 5)

$$ih\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{2m}\left[\left(-ih\nabla + \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2 - eV + \frac{eh}{2mc}(\vec{\sigma}\,\mathfrak{H})\right]\psi \tag{107, 16}$$

bei den Substitutionen $t \to -t$, $\mathfrak{A} \to -\mathfrak{A}$, $\vec{\sigma} \to -\vec{\sigma}$, $\mathfrak{H} = \text{rot}\,\mathfrak{A} \to -\mathfrak{H}$ in die Gleichung für die konjugiert komplexe Funktion ψ^* über, d.h., sie bleibt wegen (107, 13) erhalten.[1])

E. Der Paritätserhaltungssatz

Wir betrachten nun die Inversion $P(x \to -x, y \to -y, z \to -z)$, die dem Übergang von einem rechtshändigen in ein linkshändiges Koordinatensystem entspricht.

In unserem Raum gibt es keinen Unterschied zwischen Rechts- und Linksschrauben. Die Theorie muß also invariant gegenüber der P-Transformation sein. Diese Forderung bedeutet eine Bedingung, der die möglichen HAMILTONoperatoren genügen müssen:

$$PH = HP. \tag{107, 17}$$

[1]) Zu diesem Vorgehen vgl. § 44 und die Fußnote auf S.120.

Die entsprechende unitäre Transformation der Wellenfunktion ist

$$\psi' \equiv \psi(-x, -y, -z, t) = P\psi(x, y, z, t). \tag{107, 18}$$

Die Gl. (107, 17) bedeutet, daß der Operator der Inversion ein Integral der Bewegung ist:

$$\frac{dP}{dt} = 0. \tag{107, 19}$$

Offensichtlich gilt

$$P^2\psi = +\psi.$$

Daraus ergibt sich, daß die Eigenwerte des Operators P gleich ± 1 sind. Zustände mit $p = +1$ nennt man Zustände mit gerader Parität, solche mit $p = -1$ Zustände mit ungerader Parität.

Wenn der Zustand zu irgendeinem Zeitpunkt eine bestimmte Parität besitzt, so kann sich die Parität wegen (107, 19) nicht ändern. Die Parität ist also eines der Merkmale, die ein quantenmechanisches System charakterisieren.

Die Parität ist inbesondere für ein Teilchen im Zustand mit dem Bahndrehimpuls l gleich $(-1)^l$ (§ 25). Für ein System von Teilchen mit den Drehimpulsen $l_1, \ldots, l_N$ wird die Parität des Zustandes durch die Parität des Produktes von $Y_{l_1 m_1}, \ldots, Y_{l_N m_N}$ bestimmt, was $(-1)^{l_1 + l_2 + \cdots + l_N}$ ergibt.

Abschließend weisen wir auf den folgenden Umstand hin. Befindet sich das quantenmechanische System nicht im leeren Raum, sondern in irgendeinem Medium, in einem äußeren Feld oder innerhalb eines Kristalls, so haben Symmetrieeigenschaften des Mediums die Existenz gewisser Bewegungsintegrale zur Folge.

Es befinde sich beispielsweise ein Atom in einem Kristall, und es sei eine Symmetrieachse n-ter Ordnung vorhanden, so daß das Medium bei einer Drehung um den Winkel $2\pi/n$ in sich selbst übergeht. Die Operation der Drehung um den Winkel $2\pi/n$ ist dann ein Integral der Bewegung, und die Wellenfunktion ψ des Atoms wird dabei einer bestimmten unitären Transformation unterworfen.

XVIII. Die einfachsten Anwendungen des Mehrkörperproblems

§ 108. Die Berücksichtigung der Kernbewegung in Atomen

Bei der Untersuchung der Bewegung des Leuchtelektrons im Atom setzten wir voraus, daß der Atomkern ruht (als Mittelpunkt des Zentralfeldes). Eine solche Näherung stimmt um so besser, je größer die Kernmasse m ist. Unter Verwendung des vorhin bewiesenen Schwerpunktssatzes können wir die Korrekturen berücksichtigen, die durch die endliche Kernmasse bedingt sind. Unter Berücksichtigung der Kernbewegung wird die Gleichung für die Bestimmung der Energie E und der Eigenfunktion Ψ_E wie folgt lauten:

$$\left\{-\frac{h^2}{2m_1}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right)-\frac{h^2}{2m_2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right)\right\}\Psi + U(r)\Psi = E\Psi, \tag{108, 1}$$

wo m_1 die Masse des Kerns, x_1, y_1, z_1 seine Koordinaten, m_2 die Masse des Elektrons, x_2, y_2, z_2 seine Koordinaten und r der Abstand zwischen Kern und Elektron sind:

$$r^2 = (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2. \tag{108, 2}$$

Führen wir gemäß (104, 3) die Jacobischen Koordinaten ein, so bekommen wir

$$\xi_1 = x_1 - x_2 = x, \quad \xi_2 = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} = X, \tag{108, 3}$$

$$\eta_1 = y_1 - y_2 = y, \quad \eta_2 = \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{m_1 + m_2} = Y, \tag{108, 3'}$$

$$\zeta_1 = z_1 - z_2 = z, \quad \zeta_2 = \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{m_1 + m_2} = Z, \tag{108, 3''}$$

so daß ξ_1, η_1, ζ_1, in diesem Fall die Relativkoordinaten von Kern und Elektron, X, Y, Z die Koordinaten des Schwerpunkts von Elektron und Kern sind. In diesen Koordinaten nimmt der Hamiltonoperator in der Gleichung (108, 1) nach (104, 10) folgende Form an:

$$-\frac{h^2}{2M}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial X^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial Z^2}\right)-\frac{h^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right) + U(r)\Psi = E\Psi, \tag{108, 1'}$$

worin

$$M = m_1 + m_2, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}. \tag{108, 4}$$

Wir separieren die Variablen X, Y, Z wie im § 104 [s. (104, 15)]:

$$\Psi(X, Y, Z, x, y, z) = e^{-\frac{i}{h}(p_x X + p_y Y + p_z Z)} \psi(x, y, z). \tag{108, 5}$$

Diese Lösung bedeutet die freie Bewegung des Atomschwerpunkts mit dem Impuls p_x, p_y, p_z. Für die die Relativbewegung beschreibende Funktion $\psi(x, y, z)$ erhalten wir

$$-\frac{h^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) + U(r)\psi = \varepsilon\psi, \tag{108, 6}$$

wo

$$\varepsilon = E - \frac{p^2}{2M}, \quad E = \varepsilon + \frac{p^2}{2M}. \tag{108, 7}$$

Die Gleichung (108, 6) entspricht der Gleichung für die Bewegung eines Teilchens mit der Masse μ in einem gegebenen Kraftfeld $U(r)$. ε hat die Bedeutung der inneren Atomenergie (der Energie der Relativbewegung), und die Gesamtenergie E setzt sich aus der Energie ε der Relativbewegung und der kinetischen Energie $\frac{p^2}{2M}$ des Atomschwerpunkts zusammen. Als wir das Problem der Bewegung des Elektrons im Atom lösten, hatten wir es mit derselben Gleichung wie (108, 6) zu tun, nur daß an Stelle der reduzierten Masse μ die Masse des Elektrons stand. Wir brauchen daher nicht mehr das Problem der Elektronenbewegung im Atom unter Berücksichtigung der Kernbewegung neu zu lösen. Um jetzt ε und $\psi(x, y, z)$ zu finden, genügt es, in allen bisherigen Formeln die Elektronenmasse durch die reduzierte Masse μ zu ersetzen. Da die Kernmasse m_1 beträchtlich größer als m_2 ist, so folgt aus (108, 4), daß $\mu \approx m_2$, so daß die durch die Kernbewegung verursachten Korrekturen von ε und ψ klein sein werden. Betrachtet man die Kernmasse als unendlich groß, dann ist $\mu = m_2$ (der Elektronenmasse). Unter dieser Voraussetzung fanden wir im § 51 den Wert der RYDBERGkonstanten R (wir werden sie jetzt mit R_∞ und die Elektronenmasse mit m_2 bezeichnen) als

$$R_\infty = \frac{e^4 m_2}{2\pi h^3 c}. \tag{108, 8}$$

Wir sehen, um den wirklichen Wert der RYDBERGkonstanten, die die optischen Frequenzen eines sich im COULOMBfeld bewegenden Elektrons bestimmt, zu erhalten, muß man m_2 durch die reduzierte Masse μ ersetzen. Da μ für verschiedene Atome verschieden ist, gestattet dies, aus Spektralbeobachtungen die Masse des Elektrons zu finden. Das wurde von HOUSTON durch genaue Messungen der Linien H_α und H_β des Wasserstoffs und ihren

Vergleich mit den entsprechenden Linien des Ions He^+ getan. So ist z. B. beim Wasserstoff für H_α die Frequenz ν_H

$$\nu_H = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = \frac{5}{36} R_H,$$

wo R_H die RYDBERGkonstante für Wasserstoff ist. Beim Heliumion erhalten wir für den gleichen Quantenübergang

$$\nu_{He} = 4\, R_{He} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = \frac{20}{36} R_{He},$$

wo R_{He} die RYDBERGkonstante für He^+ ist. Der Faktor 4 tritt hier deswegen auf, weil die Größe der Atomterme (s. § 51) dem Quadrat Z^2 der Kernladung proportional ist. Die Kernladung des Heliums ist aber doppelt so groß wie die Kernladung des Wasserstoffs. Aus den vorigen Formeln folgt

$$\gamma = \frac{\frac{1}{4}\nu_{He} - \nu_H}{\nu_H} = \frac{\mu_{He} - \mu_H}{\mu_H}, \qquad (108, 9)$$

wo μ_{He} und μ_H die reduzierten Massen des Heliumions und des Wasserstoffs sind. Nach (108, 4) haben wir

$$\frac{1}{\mu_H} = \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_2}, \quad \frac{1}{\mu_{He}} = \frac{1}{m_{He}} + \frac{1}{m_2}, \qquad (108, 10)$$

wo m_H die Masse des Wasserstoffkerns, m_{He} die des Heliumkerns ist. Setzen wir das in die vorhergehende Formel ein, so bekommen wir

$$\gamma = \frac{m_{He} - m_H}{m_{He} + m_2} \cdot \frac{m_2}{m_H}. \qquad (108, 9')$$

Wir ersehen daraus, daß wir nach spektroskopischer Bestimmung von γ bei bekannten Atomgewichten von H und He das Verhältnis $\frac{m_2}{m_H}$, d. h. das „Atomgewicht" des Elektrons berechnen können, da wir die Atomgewichte von H und He kennen. Auf diesem Wege fand HOUSTON

$$\frac{m_2}{m_H} = 0{,}000\,548, \quad \frac{m_H}{m_2} = 1838{,}2 \pm 1{,}8. \qquad (108, 11)$$

Dieser Effekt bietet auch eine Möglichkeit, die Masse von Isotopen zu bestimmen; denn die den gleichen Quantenübergängen entsprechenden Linien sind infolge des Unterschieds der reduzierten Massen bei den verschiedenen Isotopen etwas verschieden. Auf diese Weise wurde die Masse des schweren Wasserstoffkerns (des Deuterons) zu $m_0 = 2 m_H$ bestimmt.

§ 109. Schwingungen kleiner Amplitude in einem System von Partikeln

Wir untersuchen zuerst ein System aus zwei gleichen Teilchen, die kleine Schwingungen ausführen. Wir bezeichnen die Schwingungsweite des ersten Teilchens mit x_1 und die des zweiten mit x_2. Für kleine Schwingungsweiten kann die potentielle Energie $U(x_1, x_2)$ in eine Reihe entwickelt werden:

$$U(x_1, x_2) = \frac{\mu\omega_0^2}{2} x_1^2 + \frac{\mu\omega_0^2}{2} x_2^2 + \lambda x_1 x_2 + \cdots. \qquad (109, 1)$$

Hier ist μ die (für beide gleiche) Masse der Teilchen, ω_0 die Schwingungsfrequenz bei fehlender Wechselwirkung und $\lambda x_1 x_2$ die Wechselwirkungsenergie der Teilchen (für kleine x_1 und x_2).

Der Operator der Gesamtenergie der Teilchen mit der potentiellen Energie (109, 1) lautet

$$H = -\frac{h^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\mu\omega_0^2}{2} x_1^2 - \frac{h^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\mu\omega_0^2}{2} x_2^2 + \lambda x_1 x_2. \qquad (109, 2)$$

Aus der klassischen Mechanik ist bekannt, daß man für ein Teilchensystem mit kleinen Schwingungen die sogenannten „Normalkoordinaten“ q_1, q_2 einführen kann, in denen die potentielle Energie U sich als Summe der Quadrate von q_1, q_2 und die kinetische Energie als Summe der Quadrate der entsprechenden Impulse ausdrückt, so daß wir es mit zwei unabhängigen Normalschwingungen zu tun haben. In dem von uns untersuchten Spezialfall sind diese Normalkoordinaten mit x_1 und x_2 durch die Formeln

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 + q_2), \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_2) \qquad (109, 3)$$

verknüpft. Diese Eigenschaft der Normalkoordinaten bleibt auch in der Quantenmechanik erhalten. Wir führen nun in (109, 1) an Stelle von x_1 und x_2 die Normalkoordinaten q_1 und q_2 ein. Dazu bemerken wir, daß

$$\frac{\partial\psi}{\partial q_1} = \frac{\partial\psi}{\partial x_1}\frac{\partial x_1}{\partial q_1} + \frac{\partial\psi}{\partial x_2}\frac{\partial x_2}{\partial q_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\partial\psi}{\partial x_1} + \frac{\partial\psi}{\partial x_2}\right),$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial q_1^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2} + 2\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\,\partial x_2}\right);$$

und ähnlich auch

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial q_2^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2} - 2\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\,\partial x_2}\right).$$

Danach gilt

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^2\psi}{\partial q_1^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial q_2^2}.$$

Auf Grund dieser Gleichung erhalten wir

$$H = -\frac{h^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_2^2}\right) + \frac{\mu\,\omega_1^2}{2} q_1^2 + \frac{\mu\,\omega_2^2}{2} q_2^2, \tag{109, 4}$$

$$\mu\,\omega_1^2 = \mu\,\omega_0^2 + \lambda, \quad \mu\,\omega_2^2 = \mu\,\omega_0^2 - \lambda. \tag{109, 5}$$

Aus (109, 4) folgt, daß der HAMILTONoperator zweier gekoppelter Oszillatoren sich in Normalkoordinaten als die Summe der beiden HAMILTONoperatoren zweier unabhängiger Oszillatoren, eines mit der Frequenz ω_1, des anderen mit der Frequenz ω_2, darstellt. (Analog wie in der klassischen Mechanik.)

Wir suchen nun die Energieniveaus und die ihnen entsprechenden Eigenfunktionen des Systems gekoppelter Oszillatoren. Da der Operator die Koordinaten q_1 und q_2 enthält, müssen wir die Wellenfunktion ψ als Funktion von q_1 und q_2 betrachten. Die SCHRÖDINGERgleichung für die stationären Zustände unseres Systems hat dann die Form

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{\partial^2\psi}{\partial q_1^2} + \frac{\mu\,\omega_1^2}{2} q_1^2\psi - \frac{h^2}{2\mu}\frac{\partial^2\psi}{\partial q_2^2} + \frac{\mu\,\omega_2^2}{2} q_2^2\psi = E\psi. \tag{109, 6}$$

Die Gleichung ist leicht durch Separation der Variablen zu lösen. Dazu setzen wir an:

$$\psi(q_1, q_2) = \psi_1(q_1)\cdot\psi_2(q_2) \tag{109, 7}$$

und

$$E = E_1 + E_2. \tag{109, 8}$$

Setzen wir (109, 7) und (109, 8) in (109, 6) ein, dividieren wir das Resultat durch $\psi_1(q_1)\,\psi_2(q_2)$ und setzen wir die von q_1 und q_2 abhängigen Glieder der linken Seite getrennt für sich den entsprechenden Konstanten E_1 und E_2 gleich, so bekommen wir

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{\partial^2\psi_1}{\partial q_1^2} + \frac{\mu\,\omega_1^2}{2} q_1^2\psi_1 = E_1\psi_1, \tag{109, 9}$$

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{\partial^2\psi_2}{\partial q_2^2} + \frac{\mu\,\omega_2^2}{2} q_2^2\psi_2 = E_2\psi_2. \tag{109, 9'}$$

Die erste dieser Gleichungen ist die Gleichung für den Oszillator mit der Frequenz ω_1, die zweite für den Oszillator mit der Frequenz ω_2. Die Eigenfunktionen der Gleichungen (109, 9) sind daher

$$\psi_{n_1}(q_1) = \sqrt[4]{\frac{\mu\,\omega_1}{h}}\, e^{-\frac{\xi_1^2}{2}} H_{n_1}(\xi_1) \quad \left(\xi_1 = \sqrt{\frac{\mu\,\omega_1}{h}}\, q_1\right) \tag{109, 10}$$

und die Eigenwerte

$$E_{n_1} = h\,\omega_1\left(n_1 + \frac{1}{2}\right), \quad n_1 = 0, 1, 2, \ldots \tag{109, 11}$$

Auf ähnliche Weise finden wir für Gleichung (109, 9′)

$$\psi_{n_2}(q_2) = \sqrt[4]{\frac{\mu\,\omega_2}{h}}\, e^{-\frac{\xi_2^2}{2}}\, H_{n_2}(\xi_2) \quad \left(\xi_2 = \sqrt{\frac{\mu\,\omega_2}{h}}\, q_2\right), \tag{109, 10′}$$

$$E_{n_2} = h\,\omega_2\left(n_2 + \frac{1}{2}\right), \quad n_2 = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{109, 11′}$$

Daraus folgt, daß die Eigenfunktionen der Ausgangsgleichung (109, 6) die Form

$$\psi_{n_1 n_2}(q_1, q_2) = \psi_{n_1}(q_1)\, \psi_{n_2}(q_2) \tag{109, 12}$$

besitzen und die entsprechenden Eigenwerte des Energieoperators folgende Darstellung erlauben:

$$E_{n_1 n_2} = h\,\omega_1\left(n_1 + \frac{1}{2}\right) + h\,\omega_2\left(n_2 + \frac{1}{2}\right). \tag{109, 13}$$

Die Nullpunktsenergie des Systems ist

$$E_{00} = \frac{h\,\omega_1}{2} + \frac{h\,\omega_2}{2}. \tag{109, 14}$$

Die Wahrscheinlichkeit, die in den Intervallen $q_1, q_1 + dq_1, q_2, q_2 + dq_2$ liegenden Normalkoordinaten zu finden, ist

$$w(q_1, q_2)\, dq_1\, dq_2 = \psi^2_{n_1 n_2}(q_1, q_2)\, dq_1\, dq_2. \tag{109, 15}$$

Wollen wir die Wahrscheinlichkeit dafür ermitteln, daß die Teilchenkoordinaten in den Intervallen $x_1, x_1 + dx_1$ und $x_2, x_2 + dx_2$ liegen, so brauchen wir nur die Gleichung

$$dq_1\, dq_2 = dx_1\, dx_2$$

zu berücksichtigen und in (109, 15) q_1 und q_2 durch x_1 und x_2 darzustellen. Wir bekommen dann

$$w(x_1, x_2)\, dx_1\, dx_2 = \psi^2_{n_1 n_2}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2), \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2)\right) dx_1\, dx_2. \tag{109, 16}$$

Entsprechende Resultate erhalten wir für ein System mit einer beliebigen Zahl von Freiheitsgraden. Nehmen wir an, wir hätten N Teilchen, die kleine Schwingungen um die Gleichgewichtslage ausführen. Wir bezeichnen die Schwingungsweiten des Teilchens k mit x_k, y_k, z_k. Dann ist die potentielle Energie

$$\left.\begin{aligned} U = \frac{1}{2}\sum_{i,k=1}^{N} (A_{ik} x_i x_k + B_{ik} y_i y_k + C_{ik} z_i z_k + D_{ik} x_i y_k + \\ + E_{ik} x_i z_k + F_{ik} y_i z_k) + \cdots, \end{aligned}\right\} \tag{109, 17}$$

wobei die Größen A_{ik}, B_{ik}, C_{ik}, D_{ik}, E_{ik}, F_{ik} die zweiten gemischten Ableitungen nach der potentiellen Energie sind. So ist z. B.

$$A_{ik} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_i\, \partial x_k}.$$

Aus der klassischen Mechanik ist bekannt[1]), daß wir in diesem Fall Normalkoordinaten q_s, $s = 1, 2, \ldots, 3N$ so einführen können, daß die HAMILTONfunktion in eine Summe von HAMILTONfunktionen harmonischer Oszillatoren zerfällt.

Die Normalkoordinaten q_s und die kartesischen x_k, y_k, z_k sind miteinander durch die orthogonale Transformation

$$q_s = \sum_k (\alpha_{sk} x_k + \beta_{sk} y_k + \gamma_{sk} z_k), \quad s = 1, 2, \ldots, 3N \tag{109, 18}$$

verbunden, wo α_{sk}, β_{sk}, γ_{sk} die Transformationskoeffizienten sind. In den Normalkoordinaten q_s erhält der HAMILTONoperator unseres Systems

$$H = \sum_{k=1}^{N} \left(- \frac{h^2}{2\mu_k} \nabla_k^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^{N} (A_{ik} x_i x_k + \cdots + F_{ik} y_i z_k) \tag{109, 19}$$

die Form

$$H = \sum_{s=1}^{3N} \left(- \frac{h^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q_s^2} + \frac{\mu \omega_s^2}{2} q_s^2 \right), \tag{109, 20}$$

wo μ eine gewisse effektive Masse und ω_s die Frequenz der Normalschwingungen ist. Die SCHRÖDINGERgleichung für stationäre Zustände erhält die Form

$$\left. \begin{aligned} &\left[\sum_{s=1}^{3N} \left(- \frac{h^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q_s^2} + \frac{\mu \omega_s^2}{2} q_s^2 \right) \right] \Psi(q_1, q_2, \ldots, q_{3N}) \\ &\quad = E \Psi(q_1, q_2, \ldots, q_{3N}). \end{aligned} \right\} \tag{109, 21}$$

Stellt man Ψ als Produkt von Funktionen je von $q_1, q_2, \ldots, q_{3N}$ dar, so zerfällt diese Gleichung offensichtlich in $3N$ Gleichungen für $3N$ unabhängige Oszillatoren. Die Gleichung für den Oszillator mit der s-ten Normalschwingung wird dann lauten:

$$- \frac{h^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \psi(q_s)}{\partial q_s^2} + \frac{\mu \omega_s^2}{2} q_s^2 \psi(q_s) = E_s \cdot \psi(q_s). \tag{109, 22}$$

Daraus folgt

$$\psi_{n_s}(q\ ) = \sqrt[4]{\frac{\mu \omega_s}{h}}\, e^{-\frac{1}{2}\xi_s^2} H_{n_s}(\xi_s) \quad \left(\xi_s = \sqrt{\frac{\mu \omega_s}{h}}\, q_s \right), \tag{109, 23}$$

$$E_{n_s} = h \omega_s \left(n_s + \frac{1}{2} \right), \quad n_s = 0, 1, 2, \ldots \tag{109, 24}$$

Die Eigenfunktionen und Eigenwerte des gesamten Oszillatorensystems sind gegeben durch die Ausdrücke

$$\begin{aligned} &\psi_{n_1 n_2 \ldots n_s \ldots n_{3N}}(q_1, q_2, \ldots, q_s, \ldots, q_{3N}) \\ &\qquad = \psi_{n1}(q_1)\, \psi_{n2}(q_2) \cdots \psi_{n_s}(q_s) \ldots \psi_{3N}(q_{3N}), \end{aligned} \tag{109, 25}$$

$$\begin{aligned} E_{n_1 n_2 \ldots n_s \ldots n_{3N}} &= h \omega_1 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + \cdots + h \omega_s \left(n_s + \frac{1}{2} \right) \\ &\quad + \cdots + h \omega_{3N} \left(n_{3N} + \frac{1}{2} \right), \end{aligned} \tag{109, 26}$$

---

[1]) Siehe z. B. [10].

wo $n_1, n_2, \ldots, n_s, \ldots, n_{3N}$ ganze positive Zahlen einschließlich Null darstellen. Die Nullpunktsenergie des Systems ist

$$E_0 = \frac{h}{2}(\omega_1 + \omega_2 + \cdots + \omega_s + \cdots + \omega_{3N}). \qquad (109, 27)$$

Setzt man alle möglichen Zahlen von n_s in (109, 26) ein, so erhält man alle Energieniveaus des schwingenden Teilchensystems. Aus (109, 26) folgt, daß es für die Ermittlung dieser Niveaus genügt, die Frequenzen ω_s der Normalschwingungen zu kennen.

Als Beispiel von Systemen mit Energieniveaus der Form (109, 26) können Moleküle und feste Körper dienen. In beiden vollführen die Atome kleine Schwingungen um die Gleichgewichtslage.[1])

Wir bemerken, daß bei großen Schwingungsamplituden die höheren Glieder in der Entwicklung der potentiellen Energie berücksichtigt werden müssen, und zwar die Glieder der Form

$$\frac{1}{3!}\frac{\partial^3 U}{\partial x_i \partial y_k \partial z_l} x_i y_k z_l + \cdots \quad \text{usw.}$$

Die Schwingungen erfolgen dann nicht mehr linear. Unsere Resultate besitzen dann nur mehr genäherten Wert. Die Formel (109, 26) z. B. gilt nur für kleine Quantenzahlen n_s.

§ 110. Die Bewegung von Atomen in einem äußeren Feld

Wir wollen nun die Bewegung eines Teilchensystems (Atoms oder Moleküls) in einem äußeren Kraftfeld untersuchen. Wir beschränken uns dabei auf zwei Teilchen mit den Massen m_1 und m_2 und den Koordinaten x_1, y_1, z_1 und x_2, y_2, z_2.

Die Verallgemeinerung für den Fall einer größeren Teilchenzahl ist selbstverständlich.

Wir bezeichnen die Wechselwirkungsenergie der Teilchen mit $W(x_1 - x_2, y_1 - y_2, z_1 - z_2)$, die Energie des ersten Teilchens im äußeren Feld mit $U_1(x_1, y_1, z_1)$ und die des zweiten mit $U_2(x_2, y_2, z_2)$. Die SCHRÖDINGER-gleichung für die Wellenfunktion $\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)$ des Systems hat die Form

$$ih\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{h^2}{2m_1}\nabla_1^2\Psi - \frac{h^2}{2m_2}\nabla_2^2\Psi + U_1\Psi + U_2\Psi + W\Psi. \qquad (110, 1)$$

[1]) Die Quantelung der Schwingungsenergie von Atomen im festen Körper findet ihren Ausdruck im Quantencharakter der spez. Wärme des festen Körpers, die bei hinreichend niedrigen Temperaturen kleiner ist, als sie der klassischen Theorie zufolge sein sollte ($3k$, wo k die BOLTZMANNkonstante ist). Die spez. Wärme des festen Körpers nimmt nämlich mit fallender Temperatur proportional T^3 ab. Die Berechnung der spez. Wärme eines festen Körpers auf Grund der Quantentheorie ist in fast allen Lehrbüchern der statistischen Physik behandelt.

Wir führen in diese Gleichung an Stelle der Teilchenkoordinaten x_1, y_1, z_1 und x_2, y_2, z_2 die Schwerpunktskoordinaten X, Y, Z und die Relativkoordinaten x, y, z ein [s. (108, 3)]. Transformieren wir (110, 1) auf diese neuen Koordinaten und berücksichtigen, daß

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= X + \gamma_1 x, & x_2 &= X - \gamma_2 x, \\ y_1 &= Y + \gamma_1 y, & y_2 &= Y - \gamma_2 y, \\ z_1 &= Z + \gamma_1 z, & z_2 &= Z - \gamma_2 z, \end{aligned}\right\} \qquad (110, 2)$$

$$\gamma_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}, \quad \gamma_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}, \qquad (110, 3)$$

so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_X^2 \Psi - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_x^2 \Psi \\ &\quad + U_1(X + \gamma_1 x, Y + \gamma_1 y, Z + \gamma_1 z)\Psi \\ &\quad + U_2(X - \gamma_2 x, Y - \gamma_2 y, Z - \gamma_2 z)\Psi + W(x, y, z)\Psi, \end{aligned}\right\} \qquad (110, 1')$$

wo

$$\nabla_X^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}, \quad \nabla_x^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Wegen des bestehenden Feldes (U_1 und U_2) können die Variablen X, Y, Z und x, y, z dieser Gleichung nicht getrennt werden. Dadurch wird im allgemeinen die Untersuchung dieser Gleichung sehr erschwert.

Nehmen wir jedoch an, daß die Abmessungen des Systems sehr klein sind. Das bedeutet, daß wir uns auf die Untersuchung solcher Systeme und Zustände beschränken, in denen die Wellenfunktion Ψ mit steigendem Relativabstand $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ zweier Teilchen hinreichend rasch abnimmt. Diese Abnahme sei so stark, daß die Wahrscheinlichkeit, die Teilchen in einem Abstand $r > a$ voneinander zu finden, praktisch gleich Null ist. Dann kaun a als das Maß der räumlichen Ausdehnung unseres Systems (z. B. als der „Radius“ eines Atoms, die „Längenausdehnung“ eines Moleküls usw.) betrachtet werden.

In diesem Fall spielen in der Gleichung (110, 1') nur jene Bereiche von x, y, z eine Rolle, für die $r < a$ ist. Dann können wir U_1 und U_2 nach Potenzen von x, y, z entwickeln (wenn U_1 und U_2 entwickelbare Funktionen sind). Diese Entwicklung schreiben wir in folgender Form:

$$\left.\begin{aligned} &U_1(X + \gamma_1 x, Y + \gamma_1 y, Z + \gamma_1 z) \\ &\quad + U_2(X - \gamma_2 x, Y - \gamma_2 y, Z - \gamma_2 z) \\ &\quad = U_1(X, Y, Z) + U_2(X, Y, Z) + \frac{\partial U_1}{\partial x} x + \cdots + \frac{\partial U_2}{\partial z} z \\ &\quad + \cdots = V(X, Y, Z) + w(X, Y, Z, x, y, z) + \cdots, \end{aligned}\right\} \qquad (110, 4)$$

wo $V(X, Y, Z)$ die potentielle Energie des Systemschwerpunkts ist und mit w die x, y, z enthaltenden Glieder bezeichnet sind. Dieses Glied koppelt die Bewegung des Schwerpunkts mit der relativen Bewegung. Die SCHRÖDINGER-gleichung (110, 1′) lautet dann

$$\left.\begin{aligned} i h \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= \left[-\frac{h^2}{2M} \nabla_X^2 + V(X, Y, Z)\right] \Psi \\ &+ \left[-\frac{h^2}{2\mu} \nabla_x^2 + W(x, y, z)\right] \Psi + w(X, Y, Z, x, y, z)\, \Psi . \end{aligned}\right\} \quad (110,\ 5)$$

Bei fehlendem äußeren Feld mögen die Eigenfunktionen der inneren Bewegung $\psi_n^0(x, y, z)$ und die Energieeigenwerte E_n^0 sein. Offenbar ist ψ_n^0 Lösung der Gleichung

$$-\frac{h^2}{2\mu} \nabla_x^2 \psi_n^0 + W(x, y, z)\, \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 . \quad (110,\ 6)$$

Berücksichtigen wir nun den Einfluß des äußeren Feldes, so tritt zu dieser Gleichung das Glied $w(X, Y, Z, x, y, z)$ hinzu, und wir erhalten die Gleichung

$$-\frac{h^2}{2\mu} \nabla_x^2 \psi + W(x, y, z)\, \psi + w(X, Y, Z, x, y, z)\, \psi = E \psi . \quad (110,\ 7)$$

In dieser Gleichung sind die Schwerpunktskoordinaten X, Y, Z als Parameter enthalten. Von ihnen werden somit sowohl die Wellenfunktion als auch die Eigenwerte dieser Gleichung abhängen.

In vielen Fällen läßt sich $w(X, Y, Z, x, y, z)$ als Störung betrachten. Das ermöglicht die Lösung der Gleichung, wenn die Lösungen von (110, 6) bekannt sind. Wir bezeichnen die Eigenfunktionen der Gleichung (110, 7) und ihre Eigenwerte mit

$$\psi_n = \psi_n(x, y, z, X, Y, Z), \quad E_n = E_n(X, Y, Z). \quad (110,\ 8)$$

Entwickeln wir jetzt $\psi(x, y, z, X, Y, Z, t)$ nach den Eigenfunktionen ψ_n, so erhalten wir

$$\Psi(x, y, z, X, Y, Z, t) = \sum_n \Phi_n(X, Y, Z, t)\, \psi_n(x, y, z, X, Y, Z). \quad (110,\ 9)$$

Setzen wir diese Entwicklung in die Gleichung (110, 5) ein, multiplizieren mit $\psi_m^*(x, y, z, X, Y, Z)$ und integrieren über x, y, z, so erhalten wir (infolge der Orthogonalität der Funktionen ψ_n) die Gleichungen für die Funktionen Φ_n:

$$\left.\begin{aligned} i h \frac{\partial \Phi_m}{\partial t} &= -\frac{h^2}{2M} \nabla_X^2 \Phi_m + [V(X, Y, Z) + E_m(X, Y, Z)]\, \Phi_m \\ &- \frac{h^2}{2M} \sum_n (2 a_{mn} \nabla_X \Phi_n + b_{mn} \Phi_n), \end{aligned}\right\} \quad (110,\ 9')$$

wo

$$a_{mn} = \int \psi_m^* \cdot \nabla_X \psi_n \cdot dx\,dy\,dz, \tag{110, 10}$$

$$b_{mn} = \int \psi_m^* \cdot \nabla_X^2 \psi_n \cdot dx\,dy\,dz. \tag{110, 10'}$$

Diese beiden letzten Glieder sind nur dann von Null verschieden, wenn die Funktionen ψ_n von den Schwerpunktskoordinaten X, Y, Z abhängen. Sie bieten die Möglichkeit, das System vom einen Zustand in den anderen zu überführen. Sind nämlich bei $t = 0$ alle $\Phi_n = 0$ mit Ausnahme von $\Phi_{n'} \neq 0$, so wird bei $t = 0$ auch $\frac{\partial \Phi_{n'}}{\partial t} \neq 0$, und im Laufe der Zeit entsteht aus dem Zustand $\Phi_{n'}$ die Überlagerung (110, 9).

Hängen die ψ_n nicht von X, Y, Z ab, dann sind a_{mn} und b_{mn} gleich Null. Ist diese Unabhängigkeit wenigstens annähernd vorhanden, so können wir die Größen a_{mn} und b_{mn} in (110, 9') vernachlässigen, und wir erhalten dann

$$i h \frac{\partial \Phi_n}{\partial t} = -\frac{h^2}{2M} \nabla_X^2 \Phi_n + [V(X, Y, Z) + E_n(X, Y, Z)]\, \Phi_n. \tag{110, 11}$$

Das ist aber die Gleichung für die Bewegung des Systemschwerpunktes in einem Potentialfeld mit einer potentiellen Energie

$$U_n = V(X, Y, Z) + E_n(X, Y, Z), \tag{110, 12}$$

unter der Bedingung, daß der innere Zustand des Systems der n-te Quantenzustand ist. *Die Gleichung* (110, 12) *ist die gleiche wie die für die Bewegung eines materiellen Punktes.*

§ 111. Die Bestimmung der Energie von stationären Atomzuständen durch Ablenkung in einem äußeren Feld

In diesem Paragraphen werden wir die Theorie der Versuche behandeln, in denen die Energie der stationären Zustände von Atomen dadurch bestimmt wird, daß man das Atombündel durch ein äußeres Feld ablenkt. Der wichtigste unter ihnen ist der Versuch von Stern und Gerlach. Gewöhnlich wird er als Versuch zur Bestimmung des magnetischen Moments eines Atoms betrachtet. Eigentlich stellt er jedoch den Versuch dar, die Energie eines Atoms in einem äußeren Magnetfeld zu bestimmen.

Aus der Theorie der Bewegung eines Atomelektrons bei vorhandenem Magnetfeld (§ 62) folgt, daß bei Vernachlässigung der höheren Potenzen des Magnetfelds seine Wirkung durch die zusätzliche potentielle Energie (62, 7) ausgedrückt werden kann, die der Energie eines magnetischen Dipols (des Bahn- und Spin-Dipols) im Magnetfeld gleich ist. Wir können daher auch in diesem Fall die im § 62 behandelte Theorie anwenden. Aus den Berechnungen dieses Paragraphen folgt, daß die Wellenfunktionen ψ_{nlm} des Elektrons in

der erwähnten Näherung nicht vom Magnetfeld abhängen und die Eigenwerte der Energie (62, 13)

$$E_{nlm} = E_{nl}^0 + \frac{ehH}{2\mu c}(m \pm 1) \tag{111, 1}$$

sind, wobei das Feld $\mathfrak{H}$ homogen ist. Auch wenn es sich stetig ändert (bei makroskopischen Feldern ist dies stets der Fall), kann es noch als Funktion der Koordinaten X, Y, Z des Atomschwerpunkts untersucht werden, ohne die Gültigkeit von (111, 1) zu verletzen.[1]) Wir können daher schreiben:

$$E_{nlm}(X, Y, Z) = E_{nl}^0 + \frac{eh}{2\mu c}(m \pm 1)\, H(X, Y, Z). \tag{111, 2}$$

Die Wellenfunktionen ψ_{nlm} werden von X, Y, Z nicht abhängen, da sie vom Feld $\mathfrak{H}$ unabhängig sind. Wir haben es folglich mit dem Fall zu tun, in dem an Stelle der allgemeinen Gleichungen (110, 9) für die Wellenfunktionen Φ, die die Schwerpunktbewegung beschreiben, die Gleichungen (110, 11) gesetzt werden können. In unserem Fall lauten diese Gleichungen

$$ih\frac{\partial \Phi_{nlm}}{\partial t} = -\frac{h^2}{2M}\nabla_X^2 \Phi_{nlm} + E_{nlm}(X, Y, Z)\, \Phi_{nlm}. \tag{111, 3}$$

Da die Atommasse M groß ist und das äußere Feld $\mathfrak{H}$ sich immer stetig von Punkt zu Punkt ändert, so haben wir gerade jene Bedingungen vor uns, unter denen die Näherung der klassischen Mechanik anwendbar wird. Setzen wir

$$\Phi_{nlm}(X, Y, Z, t) = \sqrt{\varrho_{nlm}(X, Y, Z, t)} \cdot e^{-i\frac{S_{nlm}(X, Y, Z, t)}{h}}, \tag{111, 4}$$

wo S_{nlm} die Wirkungsfunktion und ϱ_{nlm} die Raumdichte der Atome ist, so erhalten wir für S_{nlm} und ϱ_{nlm} in erster Näherung die klassischen Gleichungen [vgl. § 35, (35,8) und (35,13)]

$$\frac{\partial S_{nlm}}{\partial t} = \frac{1}{2M}(\nabla S_{nlm})^2 + E_{nlm}(X, Y, Z), \tag{111, 5}$$

$$\frac{\partial \varrho_{nlm}}{\partial t} - \frac{1}{M}\operatorname{div}(\varrho_{nlm}\nabla S_{nlm}) = 0. \tag{111, 6}$$

Die erste Gleichung ist die HAMILTON-JACOBIsche Gleichung. Sie behauptet, daß sich das Teilchen auf klassischen Bahnen bewegt. Die zweite Gleichung ist die Kontinuitätsgleichung. Sie behauptet, der Teilchenschwarm bewegt sich so, daß der durch einen beliebigen Querschnitt der von den Flugbahnen gebildeten Röhre fließende Teilchenstrom konstant bleibt (vgl. § 35).

---

[1]) Dazu genügt es, daß das Feld H sich im Atombereich a nur wenig ändert, d.h. die Bedingung

$$H \gg \left|\frac{\partial H}{\partial X}a\right|, \quad \left|\frac{\partial H}{\partial Y}a\right|, \quad \left|\frac{\partial H}{\partial Z}a\right|$$

erfüllt ist.

Wir wenden uns nun der Abb. 74 zu. Auf der Strecke zwischen D und P möge ein längs der z-Achse gerichtetes Magnetfeld wirken. In D ist eine Blende angebracht, durch die die Atome eintreten. Die Spaltbreite der Blende sei ΔZ_0. Das in D eintretende Atombündel wird sich aufspalten. Die im Zustand mit dem magnetischen Moment $\mathfrak{M}_m = 0$ befindlichen Atome werden sich weiter bewegen, ohne daß eine Kraft auf sie einwirkt. Aus den Gleichungen (111, 5) und (111, 6) erhalten wir das unabgelenkte Bündel. Die Atome, die sich in irgendeinem anderen Zustand mit $p_m \neq 0$ befinden, werden abgelenkte Bündel bilden (in Abb. 71 sind zwei solcher Bündel dargestellt).

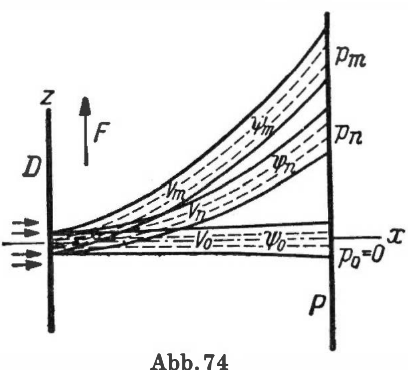


Abb. 74
Zur Theorie der Versuche von STERN und GERLACH

Wesentlich ist, daß sich das magnetische Moment $\mathfrak{M}_m$ von Zustand zu Zustand sprunghaft ändert. Dementsprechend verteilen sich die Bündel auf dem Schirm (oder der Photoplatte) im allgemeinen so, daß wir entscheiden können, in welchem der möglichen Zustände ψ_m sich die Atome befinden, d.h. wir können ihre stationären Zustände ermitteln. Die den Bündeln zugehörigen Bahnen sind aus den Gleichungen (111, 5), (111, 6) leicht zu berechnen, wenn man die Lage der Blende D, ihre Form und die ursprüngliche Geschwindigkeitsverteilung der Atome kennt.

Man kann auch unmittelbar die NEWTONschen Gleichungen

$$M \frac{d^2 X}{dt^2} = -\frac{\partial E_{nlm}}{\partial X}, \quad M \frac{d^2 Y}{dt^2} = -\frac{\partial E_{nlm}}{\partial Y}, \quad M \frac{d^2 Z}{dt^2} = -\frac{\partial E_{nlm}}{\partial Z} \tag{111,7}$$

anwenden. Wir nehmen an, das Magnetfeld $\mathfrak{H}$ hinge (wenigstens im größten Teil des Abschnitts DP) nur von z ab. Dann erhalten wir aus (111, 7)

$$X = vt + X_0, \tag{111,8}$$

$$Y = Y_0, \tag{111,8'}$$

$$Z_m = -\frac{1}{2M} \frac{\partial E_{nlm}}{\partial Z} t^2 + Z_0, \tag{111, 8''}$$

wo v die Geschwindigkeit der Atome ist. (Wir setzen voraus, daß sie sich ursprünglich parallel zur x-Achse bewegen und außerdem der Gradient des Feldes $\frac{\partial H}{dZ}$ im Bereich der Atombewegung nahezu konstant bleibt). Bezeichnen wir den Abstand DP mit l und benutzen (111, 2), so erhalten wir die Ablenkung

$$Z_m - Z_0 = -\frac{1}{2M} \frac{eh}{2\mu c} (m \pm 1) \frac{dH}{dZ} \cdot \frac{l^2}{v^2}. \tag{111, 9}$$

Die von uns durchgeführte Rechnung ist nur genähert. In Wirklichkeit werden sich die durch die Blende tretenden Atome nicht auf klassischen Bahnen bewegen, das Bündel wird zerfließen.

Um diese Erscheinung zu berücksichtigen, muß in der angenäherten Berechnung der Gleichung (111, 3) ein weiterer Schritt getan werden, indem man die Glieder in S_{nlm} und ϱ_{nlm} berücksichtigt, welche die ersten Potenzen von h enthalten (s. § 35). Wir führen das hier nicht aus, sondern beschränken uns nur auf Abschätzungen.

Die Breite des Bündels sei in der Richtung z gleich ΔZ_0. Dann sind die Geschwindigkeiten der Atome in Richtung z der Unschärferelation

$$\Delta Z_0 \cdot \Delta p_z > h \tag{111, 10}$$

unterworfen und können nicht (wie das in der klassischen Berechnung angenommen wurde) Null sein. Ist der Mittelwert von $\overline{p}_z = 0$, so folgt aus (111, 10), daß $\Delta Z_0 \cdot M v_z > h$, d.h.:

$$v_z > \frac{h}{M \cdot \Delta Z_0}. \tag{111, 10'}$$

Beim Durchgang durch das Feld wird im Laufe der Zeit t die Breite des Bündels ΔZ infolge der vorhandenen Streuung in den Geschwindigkeiten v_z zunehmen und

$$\Delta Z_t \approx v_z t > \frac{h t}{M \cdot \Delta Z_0} \tag{111, 11}$$

sein.

Um noch entscheiden zu können, zu welchem Zustand $E_{nlm'}$ oder E_{nlm} das auf den Schirm P fallende Atom gehört, muß

$$|Z_{m'} - Z_m| \gg Z_t$$

sein, d.h. nach (111, 8''):

$$\frac{t^2}{2M}\left|\frac{\partial E_{nlm'}}{\partial Z} - \frac{\partial E_{nlm}}{\partial Z}\right| \gg \frac{h t}{M \cdot \Delta Z_0} \tag{111, 12}$$

oder

$$\left|\frac{\partial E_{nlm'}}{\partial Z}\Delta Z_0 - \frac{\partial E_{nlm}}{\partial Z}\Delta Z_0\right| t \gg h. \tag{111, 13}$$

Da aber $E_{nlm'}$ und E_{nlm} von Z nur schwach abhängen, gilt

$$|E_{nlm'} - E_{nlm}| > \left|\frac{\partial E_{nlm'}}{\partial Z}\Delta Z_0 - \frac{\partial E_{nlm}}{\partial Z}\Delta Z_0\right|.$$

Die Ungleichung (111, 13) kann auch so geschrieben werden:

$$|E_{nlm'} - E_{nlm}|\, t > h, \tag{111, 14}$$

d.h., um die stationären Zustände ($E_{nlm'}$ oder E_{nlm}) des Atoms unterscheiden zu können, muß die Messung sich über einen hinreichend langen Zeitabschnitt t erstrecken:

$$t > \frac{h}{|E_{nlm'} - E_{nlm}|}. \qquad (111, 15)$$

Zu diesem Umstand kehren wir noch im § 112 zurück.

Um die Theorie der Ermittlung stationärer Atomzustände nach der Methode der Ablenkung von Atombündeln in einem äußeren Feld abzuschließen, untersuchen wir noch einen komplizierteren Fall, bei dem die ursprüngliche Wellenfunktion einen Zustand mit unbestimmtem Energiewert darstellt.

Nach der allgemeinen Theorie ist die Wahrscheinlichkeit, bei der Messung eines solchen Zustandes den Energiewert E_n zu erhalten, gleich $|c_n|^2$, wo c_n die Amplitude in der Entwicklung von ψ nach den Eigenfunktionen des Energieoperators ist.[1]) Wir wollen zeigen, wie sich diese allgemeine Behauptung zur Energiebestimmung bei der genannten Methode verhält. Befindet sich das System im inneren Zustand $\psi_n(x, y, z)$, so ist die Gesamtwellenfunktion unter Berücksichtigung der Bewegung des Schwerpunkts

$$\Psi(X, Y, Z, x, y, z,) = \Phi_n(X, Y, Z)\, \psi_n(x, y, z), \qquad (111, 16)$$

wobei Φ_n sich aus der Gleichung (111, 3) [oder allgemein (110, 11)] bestimmt. Ist der Zustand ψ eine Überlagerung von ψ_n, dann erhält die Gesamtfunktion infolge der Linearität der Gleichungen der Quantenmechanik die Form

$$\Psi(X, Y, Z, x, y, z) = \sum_n c_n \Phi_n(X, Y, Z) \cdot \psi_n(x, y, z). \qquad (111, 17)$$

Wir messen beim Versuch nicht unmittelbar die innere Energie des Atoms, die uns interessiert, sondern die Lage X, Y, Z des Atoms. Wir wollen die Wahrscheinlichkeit dafür bestimmen, daß das Atom sich im Bereich

$$X, X + dX, \quad Y, Y + dY, \quad Z, Z + dZ$$

aufhält. Diese Wahrscheinlichkeit ist

$$\left.\begin{aligned} w(X, Y, Z)\, dX\, dY\, dZ &= dX\, dY\, dZ \int |\Psi|^2\, dx\, dy\, dz \\ &= \sum_n |c_n|^2 \cdot |\Phi_n|^2\, dX\, dY\, dZ. \end{aligned}\right\} \qquad (111, 18)$$

Die Messung der Energie E_n des Atoms besteht darin, daß wir entscheiden, zu welchem der Bündel (s. Abb. 74) das Atom gehört. Jedes Bündel ist durch eine Funktion $\Phi_n(X, Y, Z)$ gekennzeichnet. Damit unser Versuch wirklich der Energiemessung des Atoms dient, müssen die verschiedenen Bündel voneinander getrennt sein, mit anderen Worten, die Funktionen $\Phi_n(X, Y, Z)$ müssen in verschiedenen Raumbereichen von Null verschieden sein [dazu muß die Bedingung (111, 15) erfüllt sein].

---

[1]) Der Einfachheit halber bezeichnen wir sämtliche Quantenzahlen (n, l, m) mit dem einen Buchstaben n.

Jetzt suchen wir die Wahrscheinlichkeit w_m dafür, daß das Atom dem Bündel m angehört. Dazu müssen wir (111, 18) über das Volumen dieses Bündels integrieren. Wir bezeichnen dieses Volumen mit V_m:

$$w_m = \int_{V_m} w(X, Y, Z)\, dX\, dY\, dZ = \sum_n |c_n|^2 \cdot \int_{V_m} |\Phi_n|^2\, dX\, dY\, dZ. \quad (111, 19)$$

Sind die Bündel voneinander getrennt, so werden alle Integrale gleich Null mit Ausnahme des Integrals

$$\int_{V_m} |\Phi_m|^2\, dX\, dY\, dZ.$$

Weil Φ_m auf Eins normiert ist, wird

$$w_m = |c_m|^2. \quad (111, 20)$$

Aber w_m ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Energie des Atoms gleich E_m ist (da die Atome mit verschiedenen Energien verschiedenen Bündeln angehören). Daher ist die untersuchte Bestimmung der Atomenergie in voller Übereinstimmung mit der Deutung der Größe $|c_n|^2$ als Wahrscheinlichkeit, den Wert E_n der Atomenergie zu finden. Dabei diente als Meßapparat das Atom selbst: Die innere Energie E_n ergab sich aus der Lage des Atomschwerpunkts.

Wir wollen uns noch einem wichtigen Umstand zuwenden. Wir behaupteten im § 16, daß die Messung eine reine Gesamtheit stets in eine gemischte verwandelt. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß diese Verwandlung tatsächlich auch in diesem Fall eintritt. Wir wollen die Wahrscheinlichkeit ermitteln, ein Elektron im Bereich des Punktes x, y, z zu finden, wenn der Ort des Atomschwerpunkts mit X, Y, Z gegeben ist. Wir haben

$$\left.\begin{aligned} w(x, y, z, X, Y, Z) &= |\Psi|^2 \\ &= \sum_n \sum_m c_n c_m^* \psi_n(x, y, z)\, \psi_m^*(x, y, z)\, \Phi_n(X, Y, Z)\, \Phi_m^*(X, Y, Z). \end{aligned}\right\} \quad (111, 21)$$

Im Bereich, wo Φ_n und Φ_m sich überdecken, haben wir eine Interferenz der Zustände ψ_n, ψ_m, und für die Bestimmung von w werden die Phasen c_n, c_m^* wichtig. Für den Bereich, wo Φ_n und Φ_m sich nicht überdecken (Messung!) erhalten wir

$$w(x, y, z, X, Y, Z) = |\Psi|^2 = \sum_n |c_n|^2 \cdot |\psi_n(x, y, z)|^2 \cdot |\Phi_n(X, Y, Z)|^2; \quad (111, 21')$$

d.h., die Phasen c_n sind ausgefallen. Die Wahrscheinlichkeit w bildet sich jetzt inkohärent aus ψ_n, wie das für eine gemischte Gesamtheit charakteristisch ist (vgl. § 17).

§ 112. Unelastische Stöße von Elektronen an Atomen. Die Bestimmung der Energie stationärer Zustände von Atomen durch Stöße

Eine der einfachsten Anwendungen für die Theorie der Mehrkörperbewegung ist die Berechnung der unelastischen Stöße an Atomen. Stößen dieser Art begegnen wir in den Versuchen von FRANCK und HERTZ (§ 3). Wir können

jedoch unsere Berechnung nicht unmittelbar bei diesen Versuchen anwenden, da wir voraussetzen werden, daß das stoßende Elektron eine bedeutend größere Energie als die des Atomelektrons besitzt (unter dieser Bedingung läßt sich die Störungstheorie anwenden). Der Operator der Gesamtenergie zweier Elektronen[1]) hat die Form

$$H(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = H(\mathfrak{r}_1) + H(\mathfrak{r}_2) + W(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = H^0(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) + W(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2), \quad (112, 1)$$

$$H(\mathfrak{r}_1) = -\frac{h^2}{2\mu}\nabla_1^2 + U(r_1), \quad (112, 2)$$

$$H(\mathfrak{r}_2) = -\frac{h^2}{2\mu}\nabla_2^2, \quad W(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = U(r_2) + \frac{e^2}{|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2|}. \quad (112, 3)$$

Hier bedeutet $U(r_1)$ die potentielle Energie des Atomelektrons im Feld des Rumpfes (des Kerns und der übrigen Elektronen des Atoms). $\frac{e^2}{|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2|}$ ist die COULOMBsche Wechselwirkungsenergie zwischen dem Atomelektron und dem einfallenden Elektron. $U(r_2)$ ist die Energie des letzteren im Feld des Rumpfes.

Wir nehmen die kinetische Energie des von außen kommenden Elektrons als so groß an, daß wir seine gesamte Wechselwirkung W mit dem Atom als Störung betrachten können. Die SCHRÖDINGERgleichung für die ungestörte Bewegung hat dann die Form

$$H^0(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)\,\psi^0(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = E\,\psi^0(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2). \quad (112, 4)$$

Sie besitzt die Lösung

$$\psi^0_{n,\mathfrak{p}_0}(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = \psi^0_n(\mathfrak{r}_1)\,\psi_{\mathfrak{p}_0}(\mathfrak{r}_2), \quad (112, 5)$$

$$E = E^0_n + \frac{p_0^2}{2\mu}, \quad (112, 6)$$

wo ψ^0_n die Wellenfunktion des stationären Zustands des Atomelektrons ist, die zur Energie E^0_n gehört, und $\psi_{\mathfrak{p}}$, die DE BROGLIEsche Welle, die die freie Bewegung des einfallenden Elektrons mit dem Impuls $\mathfrak{p}_0$ beschreibt.

Uns interessiert der Übergang unseres Systems aus zwei Elektronen in irgendeinen anderen Zustand:

$$\psi^0_{m\mathfrak{p}}(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = \psi^0_m(\mathfrak{r}_1)\,\psi_{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r}_2). \quad (112, 7)$$

Zur Berechnung dieser Wahrscheinlichkeit wenden wir die Theorie der quantenmechanischen Übergänge unter dem Einfluß einer zeitunabhängigen Störung (§ 85) an. Eine solche Störung haben wir in der Energie W (112, 3). Wir berechnen zunächst das Matrixelement dieser Störung für den Übergang $n, \mathfrak{p}_0 \to m, \mathfrak{p}$.

[1]) Die Bewegung des Atoms als Ganzes können wir infolge der Größe der Kernmasse im Vergleich zur Elektronenmasse vernachlässigen.

Es ist

$$W_{m\mathfrak{p},n\mathfrak{p}_0} = \int\int d\tau_1 d\tau_2 \psi^{0*}_{m\mathfrak{p}}(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) \left\{ U(r_2) + \frac{e^2}{|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2|} \right\} \psi^0_{n\mathfrak{p}_0}(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) \quad (112, 8)$$

(hier bedeutet $d\tau_1$, $d\tau_2$ die Integration über die Koordinaten des ersten bzw. des zweiten Elektrons). Wir berechnen zuerst das Integral über $d\tau_1$. Dazu führen wir ein:

$$\varrho_{mn}(\mathfrak{r}_1) = -e\psi^{0*}_m(\mathfrak{r}_1)\, \psi^0_n(\mathfrak{r}_1). \quad (112, 9)$$

Diese Größe bezeichnen wir als das Matrixelement der Ladungsdichte für den Übergang $n \to m$. Offensichtlich ist ϱ_{nn} der Mittelwert der Dichte im Zustand ψ^0_n. Wegen der Orthogonalität der Funktionen ψ^0_n erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} &\int d\tau_1 \psi^{0*}_m(\mathfrak{r}_1) \cdot \psi^0_n(\mathfrak{r}_1) \left\{ U(r_2) + \frac{e^2}{|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2|} \right\} \\ &= U(r_2)\,\delta_{mn} - e\int \frac{\varrho_{mn}(\mathfrak{r}_1)\, d\tau_1}{|\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2|} = V_{mn}(\mathfrak{r}_2). \end{aligned}\right\} \quad (112, 10)$$

Die letzte Größe kann als das Matrixelement der potentiellen Energie des stoßenden Elektrons (2) im Feld des Kerns und des Atomelektrons (1) betrachtet werden.

Ist $m = n$, so wird der Stoß elastisch. V_{nn} stimmt mit der Störungsenergie überein, welcher wir im § 79 in der Theorie der elastischen Streuung der Elektronen begegneten. Setzen wir $V_{mn}(\mathfrak{r}_2)$ in (112, 8) ein unter Berücksichtigung von

$$\psi_{\mathfrak{p}_0}(\mathfrak{r}_2) = \frac{e^{i\frac{\mathfrak{p}_0\mathfrak{r}_2}{h}}}{(2\pi h)^{\frac{3}{2}}}, \quad \psi_{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r}_2) = \frac{e^{i\frac{\mathfrak{p}\mathfrak{r}_2}{h}}}{(2\pi h)^{\frac{3}{2}}}, \quad (112, 11)$$

so erhalten wir

$$W_{m\mathfrak{p},n\mathfrak{p}_0} = \frac{1}{(2\pi h)^3} \int d\tau_2 V_{mn}(\mathfrak{r}_2)\, e^{i\frac{(\mathfrak{p}-\mathfrak{p}_0)\mathfrak{r}_2}{h}} = \frac{1}{(2\pi h)^3} F_{mn}(\mathfrak{K}), \quad (112, 12)$$

worin $\mathfrak{K}$ den Vektor

$$\mathfrak{K} = \frac{\mathfrak{p}_0 - \mathfrak{p}}{h} = \mathfrak{k}_0 - \mathfrak{k} \quad (112, 13)$$

bedeutet und $\mathfrak{k}_0$ und $\mathfrak{k}$ die Wellenvektoren des Elektrons vor und nach dem Stoß sind.

Um die Wahrscheinlichkeit des Übergangs pro Sekunde aus dem Anfangszustand E_n, p^0_x, p^0_y, p^0_z in den Endzustand E_m, $\mathfrak{p}$, $d\Omega$ ($d\Omega$ ist das Raumwinkelelement, in dem die Impulsrichtung $\mathfrak{p}$ des Elektrons nach dem Stoß liegt) zu berechnen, wenden wir die Formel (85, 3) an. Die Termdichte der Gesamtenergie des Systems, die in (85, 3) mit $\varrho(E)$ bezeichnet ist, wird bei uns die gleiche sein wie für ein einzelnes Teilchen [vgl. (84, 23)]; denn es gilt

$$dE = d\left(E_m + \frac{p^2}{2\mu}\right) = d\left(\frac{p^2}{2\mu}\right).$$

Folglich ist $\varrho(E) = \mu p$. Daher haben wir nach (85, 3) und (112, 12)

$$P_{n\mathfrak{p}_0}(m, \mathfrak{p})\, d\Omega = \frac{2\pi}{h} \frac{1}{(2\pi h)^6} |F_{mn}(\mathfrak{K})|^2 \mu p\, d\Omega. \tag{112, 14}$$

Um an Stelle der Wahrscheinlichkeit des Übergangs pro Sekunde den Wirkungsquerschnitt $q(\mathfrak{p}_0, \mathfrak{p}, \vartheta, \varphi)$ für den Übergang $\mathfrak{p}_0 \to \mathfrak{p}$, $d\Omega$ zu erhalten, müssen wir die Funktionen des einfallenden Elektrons anders normieren. Und zwar müssen sie so normiert werden, daß der Strom durch 1 cm² pro Sekunde gleich Eins ist.

An die Stelle von (112, 11) tritt dann

$$\psi'_{\mathfrak{p}_0}(\mathfrak{r}_2) = \frac{e^{i\frac{\mathfrak{p}_0 \mathfrak{r}_2}{h}}}{\sqrt{v_0}}, \tag{112, 11'}$$

worin

$$v_0 = \frac{|\mathfrak{p}_0|}{\mu} = \frac{p_0}{\mu} \tag{112, 15}$$

die Geschwindigkeit des einfallenden Elektrons ist. Die Funktionen (112, 11) und (112, 11') unterscheiden sich durch einen Faktor:

$$\psi_{\mathfrak{p}_0} = \psi_{\mathfrak{p}_0}(2\pi h)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{\mu}{p_0}}.$$

Da die Wahrscheinlichkeit (112, 14) die ursprüngliche Funktion im Quadrat enthält, ergibt sich beim Übergang von der Normierung (112, 11) zur Normierung (112, 11') für einfallende Teilchen in (112, 14) der Faktor $(2\pi h)^3 \frac{\mu}{p_0}$. Damit nimmt die Wahrscheinlichkeit $P_{n\mathfrak{p}_0}(m, \mathfrak{p})$ die Dimension einer Fläche an. Da die neue Normierung für die einfallende Welle gerade die ist, die für die Berechnung des Wirkungsquerschnitts gewählt wird (für den Strom 1 Teilchen pro Sekunde durch 1 cm²), so ist die erhaltene Wahrscheinlichkeit mit dem Wirkungsquerschnitt identisch, welcher damit die Form

$$q_{n\mathfrak{p}_0}(m, \mathfrak{p})\, d\Omega = \frac{p}{p_0} \left(\frac{\mu}{2\pi h^2}\right)^2 |F_{mn}(\mathfrak{K})|^2\, d\Omega \tag{112, 16}$$

annimmt. Dabei lautet die Resonanzbedingung, die mit dem Energiesatz zusammenfällt, für eine zeitunabhängige Störung

$$E_n + \frac{p_0^2}{2\mu} = E_m + \frac{p^2}{2\mu}. \tag{112, 17}$$

Für die elastische Streuung ist $m = n$, $\mathfrak{p} = \mathfrak{p}_0$, und die Formel (112, 16) stimmt dann genau mit der im § 78 nach der Methode stationärer Zustände ermittelten überein. Für die unelastische Streuung besitzt der Atomfaktor

F'_{mn} eine etwas andere Form [s. (112, 12)]. Außerdem enthält q den Faktor $\frac{p}{p_0}$, dessen Sinn leicht zu deuten ist. $q\,d\Omega$ ist das Verhältnis des einfallenden zum gestreuten Strom im Winkelbereich $d\Omega$. Zu diesem Verhältnis der Ströme tritt das Geschwindigkeitsverhältnis, das gleich $\frac{p}{p_0}$ ist, hinzu. Es fällt bei der elastischen Streuung fort. Man bezeichnet oft p mit p_{mn}, $\mathfrak{K}$ mit $\mathfrak{K}_{mn} = \frac{\mathfrak{p}_0 - \mathfrak{p}_{mn}}{h}$ und schreibt dann (112, 16) in folgender Form:

$$q_{mn}(\vartheta, \varphi)\, d\Omega = \frac{p_{mn}}{p_0} \left(\frac{\mu}{2\pi h^2}\right)^2 \cdot |F_{mn}(\mathfrak{K}_{mn})|^2\, d\Omega. \qquad (112,\ 16')$$

Daraus erhalten wir, wenn wir über alle möglichen Streuwinkel $d\Omega$ integrieren, den Wirkungsquerschnitt für jeden Stoß, bei dem sich die Energie des Elektrons um die Größe $E_m - E_n$ ändert und das Atom vom Zustand E_n in E_m übergeht:

$$Q_{mn} = \int_{4\pi} q_{mn}(\vartheta, \varphi)\, d\Omega. \qquad (112,\ 18)$$

Ist E_n der Grundzustand des Atoms, so kann das stoßende Elektron das Atom nur anregen ($E_m > E_n$). In diesem Fall nennt man Q_{mn} den *Wirkungsquerschnitt für die Anregung* des Atoms. Abb. 75 stellt die typische Abhängigkeit dieses Querschnitts von der Energie der Elektronen dar. Auf Grund des Erhaltungssatzes (112, 17) können wir durch Messung der Energieänderung $\frac{p^2}{2\mu} - \frac{p_0^2}{2\mu}$ der einfallenden Elektronen die Differenzen $E_m - E_n$ bestimmen und damit das Energiespektrum des Elektrons feststellen. Das geschah zum erstenmal in den FRANCK–HERTZschen Versuchen.

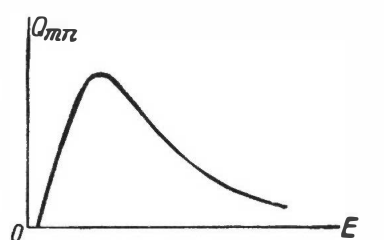


Abb. 75. Die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts (Q_{mn}) für die Anregung durch Elektronenstöße von der Elektronenenergie E

Wenn man, wie üblich, die Grenze ($m = \infty$) zwischen dem diskreten und dem kontinuierlichen Atomspektrum bei der Berechnung der Energie des Atomelektrons gleich Null setzt, so können wir durch Bestimmung jenes Energieverlustes $\frac{p^2}{2\mu} - \frac{p_0^2}{2\mu}$ der Primärelektronen, bei dem die Ionisierung des Atoms (das Auftreten von Sekundärelektronen) beginnt, auch die Energie des Zustands messen, in dem sich das Atom vor dem Stoß befand. Wir haben in diesem Fall aus (112, 17)

$$E_n = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{p_0^2}{2\mu} + E_\infty = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{p_0^2}{2\mu}. \qquad (112,\ 17')$$

Wir können auf diese Weise den stationären Zustand des Atoms bestimmen. Diese Messung unterscheidet sich von den Messungen durch Atomablenkungen in einem äußeren Feld darin, daß der *Atomzustand durch die Messung ver-*

ändert wird (es tritt z.B. eine Ionisierung des Atoms ein), während er bei den Ablenkungsversuchen unverändert bleibt.

Es sei bemerkt, daß sowohl für die Messung der Atomenergie durch Stöße als auch für die Messung durch Ablenkungen eine gewisse Mindestzeit erforderlich ist. Die Messung beruht auf dem Energiesatz (112, 17). Dieser drückt sich durch das Vorhandensein einer δ-Funktion in der Übergangswahrscheinlichkeit aus [vgl. § 84, die Formeln (15), (16) und (17), wobei in ihnen $h\,\omega = 0$ zu setzen ist].

In Wirklichkeit haben wir es aber nicht mit der δ-Funktion, sondern mit einer Näherung durch den Ausdruck (82, 14) zu tun:

$$\delta^t(E - E_0) = \frac{h}{\pi} \frac{\sin\left[\frac{(E - E_0)\,t}{h}\right]}{E - E_0}, \tag{112, 19}$$

der erst bei $t \to \infty$ in $\delta(E - E_0)$ übergeht. Die Funktion $\delta^t(E - E_0)$ ist nur in dem Intervall der Differenz $\Delta(E - E_0)$ merklich von Null verschieden, für das gilt

$$\Delta(E - E_0) \cdot t \approx h,$$

und wird klein für

$$\Delta(E - E_0) \cdot t \gg h, \tag{112,20}$$

d.h., es besteht *eine Unbestimmtheit in der Differenz zwischen der Ausgangsenergie E_0 und der Endenergie E*, die von der Dauer des Zeitabschnitts t zwischen dem Beginn der Messung (dem Beginn der Wechselwirkung des einfallenden Elektrons mit dem Atom) und deren Ende (Feststellung der Energie des einfallenden Elektrons nach dem Stoß) abhängt.

Nehmen wir jetzt an, wir wüßten genau die Energie des von außen einfallenden Elektrons sowohl vor als auch nach dem Stoß. Dann folgt aus (112, 20) das Verhältnis zwischen der Meßdauer t und der Unbestimmtheit $\Delta(E_n - E_{n'})$ als Differenz zwischen der Anfangs- und Endenergie des gemessenen Systems (Atoms):

$$\Delta(E_n - E_{n'}) \cdot t \geqslant h. \tag{112, 21}$$

Um die Niveaus unseres Systems (Versuch von FRANCK und HERTZ) zu bestimmen, fixieren wir auch noch die Endenergie. Dazu suchen wir die Fälle heraus, in denen das Atom durch den Stoß ionisiert wird ($E_{n'} > 0$), und messen die Energie des aus dem Atom fliegenden Elektrons. Dann überträgt sich die ganze Unbestimmtheit auf den Ausgangszustand, und wir erhalten aus (112, 21)

$$\Delta(E_n) \cdot t \geqslant h. \tag{112, 21'}$$

Um zu wissen, welche Energie E_n oder E_m das Atom vor dem Zusammenstoß besaß, muß offensichtlich $\Delta(E_n) < |E_n - E_m|$ sein, d.h.

$$|E_n - E_m| \cdot t \geqslant h. \tag{112, 22}$$

Wenn wir also unterscheiden wollen, in welchem der Zustände sich das Atom vor dem Versuch befand, ist eine hinreichend lange Zeit der Messung erforder-

lich (wobei die Energie nach dem Versuch als bekannt vorausgesetzt wird). Beschränkt man sich jedoch nur auf die Bestimmung der Energie vor dem Versuch (im Ausgangszustand) oder nur nach dem Versuch, dann gilt die Beziehung (112, 21′) nicht.

§ 113. Der Energiesatz und die besondere Rolle der Zeit in der Quantenmechanik

In der klassischen Theorie besagt der Energiesatz, daß die Energie eines abgeschlossenen Systems ungeändert bleibt. Wenn wir die Energie eines solchen Systems im Zeitpunkt $t = 0$ mit E_0 und im Zeitpunkt t mit E_t bezeichnen, so gilt

$$E_0 = E_t. \tag{113, 1}$$

In der Quantenmechanik wird der Energiesatz ähnlich formuliert. Dabei erscheint nach § 33 die Energie als Konstante der Bewegung, und die Wahrscheinlichkeit $w(E, t)$, im Zeitpunkt t den Energiewert E zu finden, hängt nicht von der Zeit ab:

$$\frac{dw(E, t)}{dt} = 0. \tag{113, 2}$$

Der Energiesatz setzt in der soeben ausgesprochenen Form voraus, daß es möglich ist, die Energie zu einem gegebenen Zeitpunkt bestimmen zu können, ohne sie dabei einer unkontrollierbaren Änderung zu unterwerfen. In der klassischen Mechanik ruft die Möglichkeit einer solchen Messung keine Zweifel hervor. In der Quantenmechanik dagegen erscheint eine solche Möglichkeit nicht ohne weiteres als selbstverständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Einwirkung der Meßvorrichtung im allgemeinen den Zustand des Systems ändert.

Die in den §§ 111, 112 untersuchten Meßvorrichtungen zur Bestimmung der Energie zeigen, daß diese ohne Änderung ihrer Größe nur mit einer Genauigkeit

$$\Delta E \geqslant \frac{h}{\tau} \tag{113, 3}$$

gemessen werden kann, wo τ die Meßdauer ist. Das bedeutet jedoch keine Schwierigkeiten für den Energiesatz, da die Energie eine Konstante der Bewegung ist und wir über eine hinreichend lange Zeitdauer verfügen, um eine lange Messung durchführen zu können. Wenn wir z. B. im Zeitabschnitt τ eine Messung durchführen, dann das System für die Zeit T sich selbst überlassen und danach wiederum die Energie bestimmen, so behauptet der Energiesatz (113, 2), daß das Ergebnis dieser zweiten Messung mit der Genauigkeit von $\Delta E \approx \frac{h}{\tau}$ mit dem Ergebnis der ersten Messung übereinstimmt. Verzichtet man jedoch auf die Unveränderlichkeit der Energie durch ihre Messung, so werden der Genauigkeit für die kurzzeitige (momentane) Energiemessung keinerlei Beschränkungen auferlegt, da das Verhältnis (113, 3) nur

die Unbestimmtheit ΔE für die Energiedifferenz *vor und nach dem Versuch* enthält (vgl. 112, 21). Man kann daher einen beliebig genauen Wert für die Größe der Energie zu einem gegebenen Zeitpunkt erhalten, wenn man sich mit der Kenntnis ihrer Größe entweder vor oder nach dem Versuch begnügt. So kann man z. B. den Energiewert im Zeitpunkt $t = 0$ vor dem Versuch und im Zeitpunkt $t = T$ nach dem Versuch bestimmen. Dann behauptet der Energiesatz, daß beide Energiewerte einander gleich sein werden.

Wir beenden die Diskussion des Energieproblems mit dem Hinweis, daß in der Quantenmechanik keine Beziehung zwischen der Unbestimmtheit ΔE des Energiewertes E zu einem vorgegebenen Zeitpunkt t und der Unschärfe Δt der Fixierung dieses Zeitpunktes von der Form

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{2} \tag{113, 4}$$

existiert, die der Beziehung

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2} \tag{113, 5}$$

zwischen Impuls und zugehöriger Koordinate analog wäre, wie es auch zum Unterschied von der Beziehung $x p_x - p_x x = i h$ keine von der Form $t H - H t = i h$ gibt.

Wir könnten mit einer solchen Beziehung nur in dem Fall rechnen, wenn man der Energie E ebenso einen Operator $i h \frac{\partial}{\partial t}$ zuordnen könnte, wie der Größe p_x der Operator $-i h \frac{\partial}{\partial x}$ zugeordnet ist. In Wirklichkeit ist aber in der Quantenmechanik der Energieoperator H eine „Funktion" der Impuls- und Koordinatenoperatoren: $H \equiv H(p_x, p_y, p_z, x, y, z)$. Die Energie ist daher vom Standpunkt der allgemeinen Prinzipien der Quantenmechanik eine Größe, die zu einem gegebenen Zeitpunkt einen bestimmten Wert besitzen kann, während die Zeit t zum Unterschied von den Koordinaten x, y, z keinen Operator darstellt.

Die Beziehung (113, 4) läßt sich aber trotzdem erhalten, wenn man der Auffassung der Größen ΔE und Δt einen angemessenen Sinn unterlegt. Wir führen Beispiele an. Nehmen wir an, wir hätten eine Wellengruppe (s. §§ 7 und 15), die sich mit der Gruppengeschwindigkeit v bewegt und die Ausdehnung (die Koordinatenunbestimmtheit) Δx besitzt. Wir führen nun die Zeit $\Delta t = \frac{\Delta x}{v}$ ein, in deren Verlauf die Gruppe irgendeinen fixierten Raumpunkt x passiert. Wenn wir berücksichtigen, daß

$$\Delta E = \Delta\left(\frac{p_x^2}{2\mu}\right) = v \cdot \Delta p_x, \tag{113, 6}$$

so erhalten wir aus (113, 5)

$$v \Delta p_x \cdot \frac{\Delta x}{v} = \Delta E \cdot \Delta t \geqslant \frac{h}{2}. \tag{113, 7}$$

Hier ist ΔE die Unbestimmtheit der Energie und Δt die Zeitdauer des Durchgangs der Gruppe durch den fixierten Raumpunkt x. Man kann sich auch anders ausdrücken: Δt ist die Zeit, innerhalb welcher der Mittelwert $\bar{x}$ sich um die Größe der Unbestimmtheit Δx in der Koordinate ändert.

Als ein anderes Beispiel für die Beziehung der Form (113, 4) kann die im § 101 untersuchte Erscheinung des Zerfalls bzw. des Verschwindens eines gegebenen Anfangszustands $\psi(x, 0)$ dienen. Dort wurde gezeigt: Wenn man die Unbestimmtheit ΔE der Energie mit der Breite des quasistationären Niveaus $\Delta E = \frac{h\lambda}{2}$ identifiziert und unter Δt die Lebensdauer des Zustands $\tau = \frac{1}{\lambda} = \Delta t$ versteht, dann sind ΔE und Δt durch die Beziehung (113, 4) miteinander verknüpft [vgl. die Formel (99, 31)].

Mandelstam und Tamm[1]) haben gezeigt, daß die hier untersuchten Beispiele Sonderfälle einer sehr allgemeinen Deutung der Beziehung (113, 4) darstellen, die in folgendem besteht: L sei eine beliebige mechanische Größe, die kein Bewegungsintegral ist. Dann wird sich, wenn der Zustand nicht stationär ist, der Mittelwert $\bar{L}$ im Laufe der Zeit ändern. Δt sei nun jener Zeitabschnitt, in dessen Verlauf sich der Mittelwert $\bar{L}$ um die Größe der Unbestimmtheit ΔL verändert (ΔL ist die Quadratwurzel aus dem mittleren Schwankungsquadrat $\overline{\Delta L^2}$) : $|\bar{L}(t + \Delta t) - \bar{L}(t)| = \Delta L$. Dann ist Δt mit der Unbestimmtheit der Energie ΔE $\left(\text{wobei } \Delta E = \sqrt{\overline{\Delta E^2}}\right)$ durch die Beziehung (113, 4) verknüpft.

[1]) Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. fiz. 9 (1945) 122.

XIX. Systeme aus gleichen Mikroteilchen

§ 114. Das Prinzip der Identität von Mikroteilchen

Wir wollen nun die Eigenschaften von Systemen gleicher Teilchen untersuchen. Als gleiche Teilchen bezeichnen wir solche, die die gleiche Masse (m), die gleiche Ladung (e), den gleichen Spin (s) usw. besitzen, so daß sich diese Teilchen unter gleichen Bedingungen (äußeres Feld, Vorhandensein anderer Teilchen) gleich verhalten.

Vom Standpunkt der Atomtheorie aus ist es natürlich, aber nicht unbedingt erforderlich, anzunehmen, daß alle Teilchen gleicher Art (Elektronen, Protonen, Neutronen usw.) untereinander identisch sind. In der Tat wird ja die Messung der die Teilchen kennzeichnenden Größen (m, e, s) stets mit einer nur begrenzten Genauigkeit durchgeführt (Δm, Δe, Δs), so daß es stets zulässig wäre, anzunehmen, daß die verschiedenen Exemplare sich wenigstens innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit voneinander unterscheiden können.

Ob sämtliche Exemplare der gleichen Art gleich oder ungleich sind, läßt sich nur in dem Fall entscheiden, wenn das Verhalten einer Gesamtheit gleicher Teilchen sich vom Verhalten einer Gesamtheit verschiedenartiger, wenn auch beliebig wenig voneinander abweichenden Teilchen, qualitativ unterscheiden würde. Und die Quantenmechanik führt gerade zu einem solchen qualitativen Unterschied zwischen den Eigenschaften von Gesamtheiten gleicher und verschiedenartiger Teilchen. Daher kann man, gestützt auf die Quantenmechanik und die Erfahrung, die im ersten Augenblick unlösbar scheinende Frage beantworten, ob alle Vertreter von Teilchen einer Art untereinander identisch sind oder nicht.

Um zu erkennen, auf welche Art diese Frage entschieden wird, müssen wir zunächst die einfachsten Eigenschaften von Gesamtheiten untersuchen, die aus gleichen Teilchen bestehen. Nehmen wir an, wir hätten N gleichartige Teilchen. Die zum Teilchen k gehörenden Koordinaten bezeichnen wir mit dem Buchstaben q_k, so daß unter q_k die drei Koordinaten verstanden werden müssen, die den Ort (x_k, y_k, z_k) des Teilchenschwerpunkts bestimmen, und vielleicht noch eine vierte, die den Spin des Teilchens (s_k) bestimmt, falls es einen besitzt.

Wir wollen die Masse der Teilchen mit m, die Energie im äußeren Feld mit $U(q_k, t)$ und die Energie der Wechselwirkung zwischen den Teilchen k und j

mit $W(q_k, q_j)$ bezeichnen. Dann ist der HAMILTONoperator eines Systems solcher Teilchen

$$\left.\begin{aligned} &H(q_1, q_2, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t) = \\ &\qquad = \sum_{k=1}^{N}\left[-\frac{h^2}{2m}\nabla_k^2 + U(q_k, t)\right] + \sum_{k \neq j = 1}^{N} W(q_k, q_j). \end{aligned}\right\} \qquad (114, 1)$$

Die Gleichheit der Teilchen drückt sich darin aus, daß die Masse der Teilchen, die Energie U im äußeren Feld und die Energie W der Wechselwirkung für alle Teilchen als gleich angenommen wurden. Diese Besonderheit des HAMILTONoperators bleibt für jedes Feld erhalten: Jedes äußere Feld wirkt auf gleiche Teilchen in gleicher Weise.

Für die allgemeinen Schlußfolgerungen ist es nicht sehr bequem, von der speziellen Form (114. 1) des HAMILTONoperators auszugehen.[1]) Wir müssen daher die Tatsache ausdrücken, daß der HAMILTONoperator ein System gleicher Teilchen beschreibt, ohne zu der expliziten Form zu greifen.

Geht man von (114, 1) aus, kann man sich leicht darüber klar werden, worin die notwendige und allgemeinste Eigenschaft besteht, mit der ein HAMILTONoperator ein System gleicher Teilchen beschreibt. Vertauschen wir in (114, 1) die Koordinaten (q_k) des Teilchens k mit den (q_j) des Teilchens j, so ändert sie seine Form nicht. Eine solche Vertauschung bedeutet nur die Umstellung der Summanden jener Summen, aus denen der HAMILTONoperator besteht:

$$H(q_1, q_2, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t) = H(q_1, q_2, \ldots, q_j, \ldots, q_k, \ldots q_N, t) \qquad (114, 2)$$

für sämtliche Paare (j, k) der N Teilchen, die das System bilden. Würde sich unter den N Teilchen auch nur ein einziges von den übrigen verschiedenes befinden, dann würde diese Gleichung gerade für die Vertauschung dieses Teilchens mit irgendeinem anderen keine Gültigkeit haben. Die Gleichung (114, 2) drückt also die allgemeinste Eigenschaft eines HAMILTONoperators aus, die sich auf die Gesamtheit von gleichen Teilchen bezieht.

Diese Eigenschaft kann kurz wie folgt formuliert werden: *Der HAMILTONoperator eines Systems gleicher Teilchen ist invariant (symmetrisch) in bezug auf die Vertauschung eines beliebigen Teilchenpaares.*

Da wir im weiteren oft Vertauschungen begegnen werden, ist es vorteilhaft, einen neuen Operator, den *Operator* P_{kj} *der Teilchenvertauschung* einzuführen. Unter diesem Operator wollen wir ein Symbol verstehen, das darauf hinweist, daß die Koordinaten der Teilchen k und j vertauscht werden müssen. Haben wir z. B. eine Funktion $f(\ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots)$, dann gilt

$$P_{kj} f(\ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots) = f(\ldots, q_j, \ldots, q_k, \ldots). \qquad (114, 3)$$

Dieser Operator gehört offensichtlich zur Klasse der *linearen Operatoren*, denn um die Koordinaten in der Summe zweier Funktionen zu vertauschen, müssen sie in jeder der Funktionen vertauscht werden.

[1]) Der HAMILTONoperator in der Form (114, 1) schließt Kraftfelder ohne Potential (z. B. ein Magnetfeld) aus und ebenso die Wechselwirkung, die von der Teilchengeschwindigkeit abhängen könnte (magnetische Kräfte). Alles das könnte aber berücksichtigt werden, ohne daß der weitere Gedankengang sich im geringsten ändert.

Mit Hilfe des Operators P_{kj} kann die Gleichung (114, 2) wie folgt geschrieben werden:

$$P_{kj} H(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t) = H(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t) P_{kj}, \tag{114, 4}$$

und zwar für sämtliche Paare k, j. *Der Operator P_{kj} ist somit mit dem* HAMILTON*operator des Systems gleicher Teilchen vertauschbar.* Wenden wir nämlich auf eine gewisse Funktion ψ den Operator PH an, so bedeutet das nach (114, 2) das gleiche, wie die Anwendung von HP, da der Operator P gemäß (114, 2) den HAMILTONoperator H unverändert läßt.

Mit dieser Eigenschaft des HAMILTONoperators wollen wir einen wichtigen Hilfssatz für die Wellenfunktionen beweisen, die den Zustand von Systemen gleicher Teilchen beschreiben. Die Wellenfunktion eines Systems von N Teilchen sei $\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t)$. Sie muß der SCHRÖDINGERgleichung

$$\left.\begin{aligned} ih \frac{\partial \Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t)}{\partial t} &= H(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t) \times \\ &\times \Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t) \end{aligned}\right\} \tag{114, 5}$$

genügen. Wir vertauschen in dieser Gleichung die Koordinaten der Teilchen k und j. Dazu lassen wir auf beide Seiten den Operator P_{kj} wirken:

$$ih \frac{\partial}{\partial t}(P_{kj}\Psi) = P_{kj}(H\Psi). \tag{114, 5'}$$

Da der HAMILTONoperator H für gleiche Teilchen symmetrisch in bezug auf die Vertauschung von Teilchen ist, so können wir auf Grund von (114, 4) in (114, 5') die Operatoren P_{kj} und H vertauschen.

Wir erhalten dann

$$ih \frac{\partial}{\partial t}(P_{kj}\Psi) = H(P_{kj}\Psi). \tag{114, 6}$$

Aus der Gegenüberstellung von (114, 6) mit der Ausgangsgleichung (114, 5) folgt: Wenn $\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t)$ eine Lösung der SCHRÖDINGERgleichung (109, 5) ist, so ist auch

$$\Psi' = P_{kj}\Psi = \Psi(q_1, \ldots, q_j, \ldots, q_k, \ldots, q_N, t) \tag{114, 7}$$

eine Lösung dieser Gleichung. Folglich stellt Ψ' neben Ψ einen der möglichen Zustände des Systems dar. Ψ' unterscheidet sich von Ψ dadurch, daß sich das Teilchen k jetzt in dem Zustand befindet, den früher das Teilchen j einnahm, und das Teilchen j sich jetzt im Zustand des Teilchens k befindet. Setzen wir die Vertauschungen fort, so können wir weitere mögliche Zustände Ψ'', Ψ''', ... des Systems finden, die sich untereinander durch die Verteilung der Teilchen auf die Zustände unterscheiden.

Wenn wir behaupten, das erste Teilchen befinde sich im Zustand a (erste Stelle der Wellenfunktion), ein zweites im Zustand b (zweite Stelle) usw.,

so begegnen wir hier einer charakteristischen Schwierigkeit. Es handelt sich darum, daß wir vom atomistischen Standpunkt aus die verschiedenen Teilchen gleicher Art als gleich betrachten und sie daher nur nach ihrem Zustand, z. B. nach ihrem Ort im Raum, nach der Größe ihres Impulses, ihrer Energie usw. unterscheiden können. Selbstverständlich kann sich der Zustand der Teilchen im Laufe der Zeit ändern, sie können ihre Zustände unter sich vertauschen. Da wir aber in der klassischen Mechanik grundsätzlich stets die Möglichkeit haben, die Bahn der Teilchen zu verfolgen, so können wir, wenn wir sie z. B. nach ihrer Lage im Zeitpunkt $t = 0$ gekennzeichnet haben, in jedem Augenblick sagen, ob sich am gegebenen Ort das Teilchen befindet, das wir als das erste oder zweite bezeichneten. Im Bereich der Quantentheorie ist das aber nicht durchführbar. Hätten wir die Teilchen nach ihrer Lage im

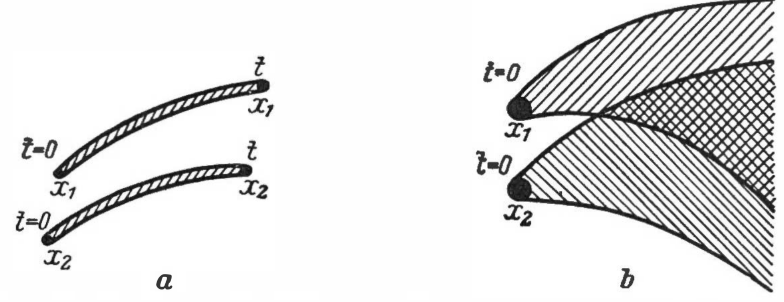


Abb. 76. Die Numerierung der Teilchen nach ihren Orten im Raum. *a* in der klassischen Mechanik; *b* in der Quantenmechanik. Im doppelt schraffierten Bereich ist die Numerierung nicht durchführbar

Zeitpunkt $t = 0$ gekennzeichnet, so wären die zu verschiedenen Teilchen gehörenden Wellenpakete rasch auseinandergeflossen und hätten sich überdeckt, so daß wir bei Feststellung eines Teilchens irgendwo zum Zeitpunkt $t > 0$ keineswegs in der Lage wären, zu sagen, ob es das erste oder das zweite Teilchen ist.

Diese Überlegungen werden in Abb. 76 veranschaulicht. Abb. 76a stellt die Lage x_1 und x_2 von Teilchen zum Zeitpunkt $t = 0$ dar und ihre weitere Bewegung entlang klassischer Bahnen. Abb. 76b zeigt die Wellenpakete von Teilchen im Zeitpunkt $t = 0$ bei x_1 und x_2 und ihr weiteres Auseinanderfließen (schraffierte Bereiche). Zu bemerken ist, daß nur jene Bereiche schraffiert wurden, in denen $|\Psi|^2$ sehr groß ist, so daß sich die Wellenpakete auch in nicht schraffierten Bereichen überdecken, aber dort der Wert von $|\Psi|^2$ klein ist. Finden wir ein Teilchen in einem Raumbereich, in dem sich die Wellenpakete überdecken, so können wir nicht mehr entscheiden, mit welchem der beiden Teilchen wir es zu tun haben.

Wir geben ein weiteres Beispiel. Die Teilchen mögen sich in einem durch eine Querwand geteilten Kasten befinden (Abb. 77). Die undurchlässigen Wände des Kastens bedeuten, daß die potentielle Energie der Teilchen bei Annäherung an die Wände zunimmt. Im Grunde stellt die Querwand nichts

anderes dar, als eine Potentialschwelle. Diese Schwelle ist auf Abb. 77 unten unter dem Kasten dargestellt. Ist die Energie der Teilchen kleiner als die Höhe der Schwelle, so kann sie nach der klassischen Mechanik von den Teilchen nicht überwunden werden – die Querwand ist für sie undurchlässig. Wir können daher die Teilchen nach ihrer Lage in der rechten oder linken Hälfte des Kastens unterscheiden.

Nach der Quantenmechanik besteht jedoch für jede Schwelle von endlicher Höhe eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen sie infolge des Tunneleffekts durchdringt. Waren anfangs die Wellenfunktionen der Teilchen Ψ_a und Ψ_b (Abb. 77), so werden sie sich nach Ablauf einer gewissen Zeit in Ψ'_a und Ψ'_b verwandeln (die gestrichelten Kurven), so daß das Teilchen a rechts und das Teilchen b links gefunden werden kann. Bei $t \to \infty$ werden die Wellenfunktionen Ψ_a und Ψ_b einander gleich und symmetrisch gelegene Maxima in beiden Kastenhälften aufweisen. Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen a in einer der beiden Kastenhälften zu finden, ist ebenso groß, wie dieselbe Wahrscheinlichkeit für das Teilchen b, so daß jede Spur der ursprünglichen Asymmetrie verlorengegangen ist.

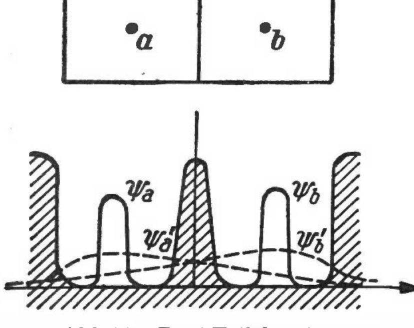


Abb. 77. Zwei Teilchen in einem durch eine Querwand geteilten Kasten. Unten sind der Verlauf des Potentials in Wandnähe und die Wellenfunktion der Teilchen abgebildet

Analoge Überlegungen lassen sich auch in jenen Fällen anstellen, wo die Teilchen nicht, wie in den angeführten Beispielen, nach ihrem Ort im Raum, sondern nach anderen, ihren Zustand kennzeichnenden Merkmalen charakterisiert werden. Es möge z. B. das Teilchen a im Zeitpunkt $t = 0$ den Impuls p_a haben, das Teilchen b den Impuls p_b. Da Zustände mit gegebenem Impuls den ganzen Raum einnehmen, besteht immer eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Teilchen zusammenstoßen und dabei ihre Impulse so vertauschen, daß das Teilchen a den Impuls p_b und das Teilchen b den Impuls p_a erhält.

Das einzige Mittel, gleiche Teilchen voneinander zu unterscheiden, und zwar nach Zuständen, versagt im Bereich der Quantentheorie. Es wäre also denkbar, daß alle in der Natur vorkommenden Systeme so eingerichtet sind, daß das Problem der Unterscheidung gleicher Teilchen überhaupt gekünstelt ist, d. h. daß die Zustände einer Gesamtheit gleicher Teilchen stets so sind, daß man nur vom Zustand der ganzen Gesamtheit, nicht aber von der Verteilung von Teilchen auf die Zustände sprechen kann. Diese Annahme wird durch das Experiment bestätigt. Wir formulieren sie als das Prinzip der Teilchenidentität: *In einer Gesamtheit gleicher Teilchen werden nur solche Zustände verwirklicht, die sich beim Austausch gleicher Teilchen nicht ändern.* Das bedeutet, daß sich die Wahrscheinlichkeit, in einem System gleicher Teilchen bei einer Messung der mechanischen Größe L den Wert L' zu finden, nicht ändert, wenn die Teilchen ihre Zustände untereinander vertauschen.

Dieses Prinzip ergibt sich nicht aus den früher dargelegten Grundsätzen der Quantenmechanik, stimmt aber mit ihr, wie wir sehen, überein und ist notwendig, wenn wir in der Quantenmechanik zu Schlußfolgerungen gelangen wollen, die mit dem Experiment übereinstimmen.

§ 115. Symmetrische und antisymmetrische Zustände

$\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t)$ sei die Wellenfunktion, die den Zustand eines Systems aus N Teilchen beschreibt. Vertauschen wir nun die Zustände etwa der Teilchen k und j, so erhalten wir nach (114, 7) einen möglichen Zustand des Systems, der durch die Wellenfunktion $\Psi'(q_1, \ldots, q_j, \ldots, q_k, \ldots, q_N, t)$ beschrieben wird. Das Prinzip der Teilchenidentität behauptet, daß dieser neue Zustand Ψ' vom früheren nicht zu unterscheiden ist, d. h. Ψ und Ψ' faktisch den gleichen Zustand des Systems beschreiben.

Wellenfunktionen, die den gleichen physikalischen Zustand beschreiben, können sich nur durch einen konstanten Faktor voneinander unterscheiden. Aus dem Identitätsprinzip folgt also

$$\Psi(q_1, \ldots, q_j, \ldots, q_k, \ldots, q_N, t) = \lambda \Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t),$$

wo λ ein bestimmter konstanter Faktor ist. Mit Hilfe des Vertauschungsoperators kann diese Gleichung auch so geschrieben werden:

$$P_{kj}\Psi = \lambda\Psi. \tag{115, 1}$$

In der Gleichung (115, 1) wirkt links der Operator P_{kj} auf die Funktion. Rechts steht die gleiche Funktion, multipliziert mit der Zahl λ. Folglich ist die Gleichung (115, 1) eine Gleichung für die Eigenfunktionen Ψ und die Eigenwerte λ der Vertauschungsoperatoren P_{kj}. Wir können daher sagen, die vom Identitätsprinzip den möglichen Systemzuständen auferlegte Bedingung (115, 1) bestehe darin, daß die den Zustand des Systems beschreibenden Wellenfunktionen auch Eigenfunktionen der Operatoren P_{kj} (für beliebige k, j) sein müssen. Um die Art dieser Eigenfunktionen und die Eigenwerte λ zu finden, wenden wir bei (115, 1) noch einmal den Vertauschungsoperator P_{kj} an. Wir haben dann:

$$P_{kj}^2 \Psi = \lambda P_{kj}\Psi. \tag{115, 2}$$

Der zweimal angewandte Vertauschungsoperator P_{kj} verändert die Funktion Ψ nicht. Daher steht in (115, 2) links nur $\Psi(\ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots)$ und rechts nach (115, 1) $\lambda^2\Psi(\ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots)$, so daß (115, 2) folgende Form erhält:

$$\Psi = \lambda^2\Psi,$$

d. h.:

$$\lambda^2 = 1. \tag{115, 3}$$

Daraus erhalten wir als Eigenwerte des Vertauschungsoperators P_{kj}

$$\lambda = \pm 1. \tag{115, 4}$$

Die entsprechenden Eigenfunktionen besitzen nach (115, 1) folgende Eigenschaften:

$$P_{kj}\Psi = +\Psi, \quad \lambda = +1 \tag{115, 5}$$

oder

$$P_{kj}\Psi = -\Psi, \quad \lambda = -1, \tag{115, 6}$$

d. h., Eigenfunktionen des Vertauschungsoperators P_{kj} sind Funktionen, die sich bei der Vertauschung der Koordinaten q_k des Teilchens k mit dem Koordinaten q_j des Teilchens j entweder nicht ändern (115, 5) oder das entgegengesetzte Vorzeichen annehmen (115, 6). Die ersten Funktionen (115, 5) werden wir als *symmetrisch*, die zweiten (115, 6) als *antisymmetrisch* in bezug auf die Vertauschung der Teilchen k und j bezeichnen.

Die möglichen Zustände eines Systems aus N gleichen Teilchen müssen also durch Wellenfunktionen $\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t)$ beschrieben sein, die bei der Vertauschung eines beliebigen Teilchenpaars (k, j) ihr Vorzeichen ändern oder ungeändert bleiben. Wegen der Annahme, daß sämtliche Teilchen gleichberechtigt sind, läßt sich voraussehen, daß die möglichen Funktionen Ψ so sind, daß sie entweder in allen Paaren gleicher Teilchen symmetrisch oder antisymmetrisch sind. Es kann also *keine Funktionen geben, die gegenüber einem Teil der Teilchen symmetrisch, gegenüber einem anderen antisymmetrisch sind.*[1]) Schließlich folgt aus dem Identitätsprinzip der Teilchen, daß nur zwei Zustandsklassen für gleiche Teilchen möglich sind:

$$P_{kj}\Psi_s = \Psi_s (k, j \text{ beliebig}), \tag{115, 7}$$

d. h. symmetrisch in allen Teilchen und

$$P_{kj}\Psi_a = -\Psi_a \; (k, j \text{ beliebig}), \tag{115, 8}$$

d. h. antisymmetrisch in allen Teilchen.

Wir werden nun zeigen, daß es zwischen diesen Zuständen keine Übergänge geben kann: Befand sich zu irgendeinem Zeitpunkt ein System im symmetrischen (Ψ_s) oder antisymmetrischen (Ψ_a) Zustand, so befindet es sich *stets* in einem symmetrischen bzw. antisymmetrischen Zustand. Als Beweis für diesen wichtigen Satz genügt es, die SCHRÖDINGERgleichung und den Umstand zu benutzen, daß der HAMILTONoperator bezüglich gleicher Teilchen in jedem Fall symmetrisch ist. Die SCHRÖDINGERgleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \tag{115, 9}$$

---

[1]) Treten Vertauschungen beider Art auf, dann ist $\Psi = 0$. Nehmen wir nämlich an, Ψ sei symmetrisch in bezug auf die Vertauschung von k und j, j und i, aber antisymmetrisch in bezug auf die Vertauschung von i und k, so haben wir

$$\begin{aligned}\Psi(\ldots, q_i, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots) &= -\Psi(\ldots, q_k, \ldots, q_i, \ldots, q_j, \ldots,) = \\ &= -\Psi(\ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_i, \ldots,) = -\Psi(\ldots, q_j, \ldots, q_k, \ldots, q_i, \ldots) = \\ &= -\Psi(\ldots, q_i, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots).\end{aligned}$$

Daraus folgt

$$2\Psi(\ldots, q_i, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots) = 0, \quad \text{d.h.} \quad \Psi(\ldots, q_i, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots) = 0.$$

Ähnlich wird der Beweis für die Annahme geführt, zwei Vertauschungen wären antisymmetrisch, die dritte symmetrisch.

schreiben wir in folgender Form:

$$d_t\Psi = \frac{1}{i\hbar} H\Psi\, dt, \tag{115, 10}$$

in der d_t den Zuwachs der Wellenfunktion in der Zeit dt bedeutet. Nehmen wir an, Ψ sei im Zeitpunkt $t = 0$ eine symmetrische Funktion der Teilchenkoordinaten ($\Psi = \Psi_s$). Dann wird infolge der Symmetrie von H die Größe $H\Psi_s$ ebenfalls eine symmetrische Funktion der Teilchenkoordinaten sein und somit in gleicher Weise auch der Zuwachs $d_t\Psi$ der Funktion.

Mit Hilfe des Vertauschungsoperators können diese Überlegungen in folgende Form gefaßt werden:

$$P_{kj}(H\Psi_s) = H(P_{kj}\Psi_s) = H\Psi_s,$$

woraus unter Benutzung von (115, 10) folgt:

$$P_{kj}(d_t\Psi_s) = d_t\Psi_s \tag{115, 11}$$

für alle Paare k, j. Unsere Beweisführung bestätigt somit, daß die zu irgendeinem Zeitpunkt ($t = 0$) symmetrische Funktion sowohl für die folgenden als auch für die vorangehenden Zeitpunkte symmetrisch bleibt, denn der Beweis ist gleich anwendbar für $dt > 0$ und für $dt < 0$. Die Symmetrie einer Funktion bleibt somit ungeändert für alle Zeiten von $t = -\infty$ bis $t = +\infty$. Analog wird der entsprechende Beweis für antisymmetrische Funktionen geführt. Die einen Systemzustand im Zeitpunkt $t = 0$ beschreibende Funktion Ψ sei antisymmetrisch ($\Psi = \Psi_a$). Dann ist

$$P_{kj}\Psi_a = -\Psi_a.$$

Ferner gilt

$$P_{kj}(H\Psi_a) = H(P_{kj}\Psi_a) = -H\Psi_a.$$

Aus (115, 10) folgt dann

$$P_{kj}(d_t\Psi_a) = -d_t\Psi_a, \tag{115, 12}$$

der Zuwachs der antisymmetrischen Funktion Ψ_a ist selbst antisymmetrisch. Befindet sich also ein System in einem durch eine antisymmetrische Funktion Ψ_a beschriebenen Zustand, so verbleibt es immer in diesem Zustand. Der bewiesene Satz zeigt, daß die Teilung der Zustände in zwei Klassen einen „absoluten" Charakter trägt: Ist ein System zu irgendeinem Zeitpunkt im Zustand einer bestimmten Klasse (Ψ_s oder Ψ_a) festgestellt worden, so wird es nie von der einen Klasse zur anderen übergehen. Wie wir auch das äußere Feld verändern mögen, ein solcher Übergang ist unmöglich, da jedes äußere Feld in gleicher Weise auf gleiche Teilchen einwirkt und folglich bei jeder beliebigen Änderung des äußeren Feldes der HAMILTONoperator symmetrisch bleibt.

Uns bleibt nun die Frage zu lösen, welche der beiden Möglichkeiten ($\Psi = \Psi_s$ oder $\Psi = \Psi_a$) in den einzelnen Fällen angewandt werden muß, um den Zustand eines Systems gleicher Teilchen zu beschreiben.

§ 116. Die BOSE- und die FERMI-Teilchen. Das PAULIprinzip

Wie wir sahen, führt die Quantenmechanik auf Grund des Prinzips der Identität gleicher Teilchen zu zwei Zustandsklassen, die sich nicht miteinander vermischen. *Die Wahl einer bestimmten Zustandsklasse für irgendein Teilchensystem kann also nur durch die Natur der Teilchen bestimmt werden,* die das System bilden, nicht aber durch den Charakter des äußeren Feldes oder durch andere Umstände.

Durch Versuche wurde festgestellt, daß in der Natur Teilchen beider Klassen vorkommen. Dabei wird folgende Regel beobachtet: *Teilchen, die einen Spin gleich einem ganzen Vielfachen der PLANCKschen Konstanten besitzen,*

$$s = hm, \quad m = 0, 1, 2, \tag{116, 1}$$

werden durch symmetrische Funktionen (Ψ_s) *beschrieben.*

Wir werden solche Teilchen als BOSE-*Teilchen* und die Gesamtheiten solcher Teilchen als BOSE-EINSTEIN-*Gesamtheiten*, nach den Namen der Physiker bezeichnet, die die Statistik für diese Teilchen entwickelt haben.

Teilchen dagegen, die einen Spin gleich einem halbzahligen Vielfachen der PLANCKschen Konstanten besitzen:

$$s = hm, \quad m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \ldots, \qquad 116, 2)$$

werden durch antisymmetrische Funktionen (Ψ_a) beschrieben. Wir bezeichnen solche Teilchen als FERMI-*Teilchen* und die Gesamtheiten solcher Teilchen als FERMI-DIRAC-*Gesamtheiten*, nach den Namen der Physiker, die die Statistik für Teilchen dieser Art aufgestellt haben.[1])

Alle „Elementarteilchen" besitzen die Spins 0, $^1/_2$ oder 1 (vgl. die Abb. auf S. 459).

Elektron, Proton, Neutron, Hyperonen, μ-Meson und Neutrino sowie ihre Antiteilchen besitzen die Spins $^1/_2$. Sie sind sämtlich FERMI-Teilchen („Fermionen").

π-Meson und K-Meson besitzen die Spins 0 und sind BOSE-Teilchen („Bosonen").

Das einzige Elementarteilchen mit dem Spin 1 ist das Photon. Es gehorcht ebenfalls der BOSE-Statistik.

Die Zugehörigkeit eines zusammengesetzten Systems, z. B. eines Atoms oder Kerns, zu einer bestimmten Teilchenklasse wird durch Zahl und Art der einfacheren Teilchen, aus denen sich das System zusammensetzt, bestimmt werden.

Wir wollen als Beispiel das Wasserstoffatom betrachten. Das Wasserstoffatom stellt ein System aus zwei FERMI-Teilchen dar: einem Proton und einem Elektron. Das mechanische Gesamtmoment des Wasserstoffatoms im Normal-

---

[1]) Unter Anwendung der Relativitätstheorie hat PAULI gezeigt, daß die Regel theoretisch begründet werden kann. Wir sind jedoch nicht in der Lage, hier seine Schlußfolgerung zu behandeln und verweisen den Leser auf das Original [46].

zustand setzt sich aus dem mechanischen Moment (Spin) des Protons und dem Spin des Elektrons zusammen. Da beide ein Moment gleich $+\frac{h}{2}$ besitzen, so kann das Gesamtmoment des Wasserstoffatoms im Grundzustand gleich 0 oder $\pm h$ sein, d. h. durch ein ganzes Vielfaches der PLANCKschen Konstanten ausgedrückt werden.

Wir wollen nun eine Gesamtheit aus Wasserstoffatomen untersuchen. Die Koordinaten des Protons vom k-ten Atom bezeichnen wir mit Q_k und die Koordinaten des zugehörigen Elektrons mit ξ_k. Dann wird die Wellenfunktion, die die aus N Wasserstoffatomen bestehende Gesamtheit beschreibt, folgende Form haben:

$$\Psi = \Psi(Q_1, \xi_1, \ldots, Q_k, \xi_k, \ldots, Q_j, \xi_j, \ldots, Q_N, \xi_N, t). \qquad (116, 3)$$

Wir betrachten jedes Wasserstoffatom als ein Teilchen (das läßt sich im ganzen Bereich der Erscheinungen durchführen, wo die Möglichkeit der Anregung des Elektrons im Wasserstoffatom vernachlässigt werden kann). Dann bedeutet der Zustandswechsel zwischen zwei Wasserstoffatomen k und j gleichzeitig auch die Vertauschung der Kernkoordinaten Q_k, Q_j der Atome k und j und der Elektronenkoordinaten ξ_k, ξ_j in der Funktion Ψ. Da wir aber die Protonen und Elektronen als FERMI-Teilchen betrachten, so muß die Wellenfunktion hinsichtlich der Vertauschung eines beliebigen Kernpaars (Q_k und Q_j) antisymmetrisch sein. In gleicher Weise muß sie auch für die Vertauschung eines beliebigen Elektronenpaars (ξ_k und ξ_j) antisymmetrisch sein. Somit ändern bei der Vertauschung der Protonen k und j und ebenso auch wie bei der Vertauschung der Elektronen k und j ihr Vorzeichen. Daher wird Ψ bei der Vertauschung der Wasserstoffatome, also der gleichzeitigen Vertauschung eines Paars Protonen und Elektronen, sein Vorzeichen überhaupt nicht ändern, es ist also bezüglich der Vertauschung der Wasserstoffatome symmetrisch. Somit gehören die Wasserstoffatome, soweit sie als einfache Teilchen betrachtet werden, zu den BOSE-Teilchen.

Die gleichen Überlegungen kann man auch hinsichtlich des α-Teilchens anstellen, das aus zwei Protonen und zwei Neutronen besteht. Gehen wir davon aus, daß die Wellenfunktion für ein System von α-Teilchen antisymmetrisch sowohl in bezug auf die Vertauschung der Protonen wie der Neutronen sein muß, so erkennt man, daß sie in bezug auf die Vertauschung der α-Teilchen symmetrisch sein muß, d. h. daß die α-Teilchen BOSE-Teilchen sein müssen. Diese Schlußfolgerung entspricht der Erwartung, daß das mechanische Gesamtmoment des α-Teilchens ein ganzes Vielfaches von h sein muß, denn es setzt sich aus vier Spins zusammen, von denen ein jeder gleich $\frac{h}{2}$ ist. Und in der Tat ist das mechanische Moment des α-Teilchens gleich 0.

Nach diesen Bemerkungen über die zusammengesetzten Teilchen des BOSE-Typs wenden wir uns der Untersuchung der Grundeigenschaft der FERMI-Teilchen zu. Die fundamentale Bedeutung dieser Eigenschaft liegt

darin, daß diese Teilchen dem sogenannten PAULIprinzip folgen, das von PAULI schon lange vor der Ausarbeitung der Quantenmechanik auf Grund einer Analyse der empirischen Daten über Spektren komplizierter Atome formuliert wurde.

Dieses Prinzip behauptet (in seiner elementaren Form), daß sich in einem gegebenen System *nicht mehr als ein Elektron in einem bestimmten quantenmechanischen Zustand befinden kann.*

Wir wollen dieses Prinzip an einem Beispiel erläutern. Der quantenmechanische Zustand eines Elektrons, das sich im Zentralfeld bewegt, wird durch die drei Quantenzahlen n, l, m charakterisiert, die die Energie (n) des Elektrons, sein Bahnmoment (l) und eine Projektion des Bahnmoments (m) auf irgendeine Richtung bestimmen, und außerdem durch eine vierte Quantenzahl $\left(m_s = \pm \frac{1}{2}\right)$, die die Projektion s_z des Spins auf die gleiche Richtung bestimmt. Vollständig ist also der quantenmechanische Zustand durch die vier Zahlen n, l, m, m_s gegeben. Das PAULIprinzip behauptet, in diesem Zustand gäbe es entweder überhaupt kein Elektron oder nur eines. Mehr als eines könne sich in ihm aber nicht befinden. Im Zustand mit den gleichen, auf die Bewegung des Elektronenschwerpunkts bezüglichen Quantenzahlen (n, l, m) können zwei Elektronen mit den entgegengesetzten Spinrichtungen $m_s = \pm \frac{1}{2}$ untergebracht werden.

Die angeführte Formulierung des PAULIprinzips ist einfach, leidet aber an dem Mangel, daß sie nur genähert gilt. Wenn wir nämlich ein zweites Elektron in den Zustand mit den gegebenen Zahlen n, l, m bringen, so wird sich dieser ganze Zustand infolge der Wechselwirkung des ersten mit dem zweiten Elektron ändern. Aus der elementaren Formulierung geht nicht klar hervor, in welchen der Zustände nicht mehr als ein Elektron gebracht werden kann. Aber mit Rücksicht darauf, daß sich der Zustand der Elektronen in vielen Fällen infolge ihrer Wechselwirkung nur sehr unbedeutend ändert, erweist sich bereits die elementare Formulierung des PAULIprinzips als sehr fruchtbar.

Wir wollen das PAULIprinzip so formulieren, daß wir der eben erwähnten Schwierigkeit entgehen. Dazu bemerken wir, daß das Elektron (oder ein anderes Teilchen mit dem Spin $\frac{h}{2}$) ein Teilchen mit vier Freiheitsgraden ist: Drei beziehen sich auf die Bewegung seines Schwerpunkts, der vierte ist der Spin. Um also den Zustand eines einzelnen oder eines zu einem System gehörenden Elektrons anzugeben, genügt es, die vier Größen L_1, L_2, L_3, s zu messen, die folgende Eigenschaften besitzen müssen: a) Sie müssen alle gleichzeitig meßbar sein; b) die drei ersten müssen die Bewegung des Schwerpunkts charakterisieren und unabhängig sein; c) die vierte Größe muß den Spinzustand des Elektrons bestimmen.

Die Gesamtheit der vier Größen dieser Art stellt einen vollen Satz mechanischer Größen für das Elektron dar. Ihre gleichzeitige Messung ist eine voll-

ständige Messung, als deren Ergebnis der Zustand $\psi_{L_1 L_2 L_3 s}(q_k)$ entsteht, in dem die vier Größen L_1, L_2, L_3, s gegeben sind. Der Kürze halber bezeichnen wir den gegebenen Wert solcher Größen mit einem Buchstaben n, so daß

$$\psi_n(q_k) = \psi_{L_1 L_2 L_3 s}(q_k). \tag{116, 4}$$

Wir bringen Beispiele solcher Quadrupel. Man kann als drei Größen die Impulskomponenten p_x, p_y, p_z wählen und als vierte z. B. die Spinprojektion s_p auf die Richtung des Elektronenimpulses. Diese Projektion bestimmt den Spin. Dann ist $L_1 = p_x$, $L_2 = p_y$, $L_3 = p_z$, $s = s_p$. Die von uns betonte Unabhängigkeit der drei Größen L_1, L_2, L_3 schließt z. B. eine Wahl wie die folgende aus: $L_1 = p_x$, $L_2 = p_y$, $L_3 = p_z^2$, da in diesem Fall L_3 eine Funktion von L_1 wäre. Eine andere Wahl von Größen ist z. B. folgende: Wir nehmen als L_1 die Bewegungsenergie des Elektrons im Kernfeld $E_{nlm}(L_1 = E_{nlm})$, als L_2 das Impulsmoment des Elektrons $(L_2 = M)$, als L_3 die Projektion des Impulsmoments auf eine Richtung $(L_3 = M_z)$ und schließlich zur Bestimmung des Spinzustandes die Projektion s_z des Spins auf die z-Achse. Bei der ersten Wahl der Größen L_1, L_2, L_3, s erhalten wir nach der Messung den Zustand

$$\psi_n(q_k) = \psi_{p_x p_y p_z s_z}(q_k), \tag{116, 5}$$

bei der zweiten

$$\psi_n(q_k) = \psi_{n l m s_z}(q_k). \tag{116, 5'}$$

Diese als Ergebnis der Messung entstehenden Zustände werden im allgemeinen keine stationären Zustände sein, was allein schon daraus ersichtlich ist, daß in einem System von Elektronen weder der Impuls noch die Energie eines einzelnen Elektrons Konstanten der Bewegung sind. Wesentlich ist aber für uns eine andere Seite der Frage. Da wir die Zustände $\psi_n(q_k)$ eines einzelnen Elektrons, wie sie nach einer Messung entstehen, in die Untersuchung einführen, haben wir uns von dem unklaren „Zustand eines Elektrons in einem System" befreit, da der Zustand des Systems durch eine einzige Wellenfunktion $\psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_N, t)$ gekennzeichnet und die Heraustrennung des Zustandes eines einzelnen Elektrons ohne Änderung des Systems unmöglich ist. Führen wir die Messung der ein einzelnes Elektron betreffenden Größen (L_1, L_2, L_3, s) durch, so wird wenigstens im Zeitpunkt $t = 0$, in dem die Messung durchgeführt wurde, der Zustand des Elektrons gleich

$$\psi_n(q_k)$$

sein. Wir operieren somit an Stelle des „Zustands eines einzelnen Elektrons in einem System" mit dem Zustand eines Elektrons, der als Ergebnis der an ihm durchgeführten vollständigen Messung entsteht. Diese Feststellungen gestatten uns die Formulierung des PAULIprinzips in allgemeinster Form, ohne dabei zu den unklaren Ausdrücken „quantenmechanische Zustände eines einzelnen Elektrons" greifen zu müssen.

In dieser allgemeinen Form lautet das PAULIprinzip: *In einem System von Elektronen kann in jedem beliebigen Zeitpunkt bei der Messung beliebiger vier Größen L_1, L_2, L_3, s, die den Zustand eines einzelnen Elektrons charakterisieren, jeder Wert der Quadrupel L_1, L_2, L_3, s nur für ein Elektron des Systems erhalten werden.*

Wir werden jetzt beweisen, daß das empirisch festgestellte PAULIprinzip eine *Folge des Prinzips der Teilchenidentität in der Quantenmechanik ist.* Und zwar *gehorchen die durch antisymmetrische Wellenfunktionen beschriebenen Teilchen* (FERMI-Teilchen) dem PAULI*prinzip.*

Wir führen den Beweis zunächst für eine nur aus zwei Teilchen bestehende Gesamtheit durch. Die Verallgemeinerung auf eine beliebige Teilchenzahl ist dann einfach.

Nehmen wir an, der Zustand der Teilchen sei durch die antisymmetrische Funktion $\Psi(q_1, q_2, t)$ gekennzeichnet (q_1, q_2 bedeuten, wie früher, die Gesamtheit sämtlicher Koordinaten einschließlich des Spins für das erste bzw. zweite Teilchen). Wir wollen nun für das erste Elektron die Gesamtheit der vier Größen messen, die seinen Zustand vollständig charakterisieren. Ihre Werte bezeichnen wir mit dem Buchstaben n_1. Die Werte der gleichen Größen des zweiten Teilchens bezeichnen wir mit n_2.

Der Zustand des ersten Elektrons sei, da die gemessenen Größen den Wert n_1 besitzen, durch die Wellenfunktion $\psi_{n1}(q_1)$ beschrieben, der entsprechende Zustand des zweiten Elektrons durch $\psi_{n2}(q_2)$. Da es sich um die Messung mechanischer Größen handelt, stellt die Funktion $\psi_{n1}(q_1)$ die Eigenfunktion der Operatoren dieser Größen dar, und folglich bilden die Funktionen für verschiedene Werte von n_1 ein orthogonales Funktionensystem:

$$\int \psi^*_{n'_1}(q_1)\, \psi_{n_1}(q_1)\, dq_1 = \delta_{n'_1 n_1}. \tag{116, 6}$$

Das gleiche gilt selbstverständlich auch für die Funktion $\psi_{n_2}(q_2)$. Da unter n_2 die gleichen mechanischen Größen wie unter n_1 zu verstehen sind, so sind die ψ_{n_2} ebensolche Funktionen wie ψ_{n_1}, nur mit dem Unterschied, daß sie sich auf ein anderes Elektron beziehen, da bei ihnen an Stelle des Arguments q_1 das Argument q_2 steht.

Wir entwickeln die Funktion $\Psi(q_1, q_2, t)$, die den Zustand des Systems beschreibt, nach den Eigenfunktionen der an den Elektronen zu messenden Größen, d. h. nach $\psi_{n_1}(q_1)$ und $\psi_{n_2}(q_2)$. Wir erhalten

$$\Psi(q_1, q_2, t) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\, \psi_{n_1}(q_1) \cdot \psi_{n_2}(q_2), \tag{116, 7}$$

wo

$$c(n_1, n_2, t) = \int \Psi(q_1, q_2, t)\, \psi^*_{n_1}(q_1)\, \psi^*_{n_2}(q_2)\, dq_1\, dq_2. \tag{116, 8}$$

Wenn wir in (116, 7) die Summe über n_1 und n_2 schreiben, so setzen wir voraus, daß die gemessenen Größen nur diskrete Werte annehmen. Nähmen sie kontinuierliche Werte an, müßten wir an Stelle der Summen Integrale setzen. Das würde aber den weiteren Gang der Überlegungen nicht ändern. Wir bleiben daher der Einfachheit halber beim Summenzeichen. Die Summe über

n_1 und n_2 erstreckt sich über alle Werte von n_1 und n_2. Außerdem durchlaufen n_1 und n_2 die gleichen Werte (da es sich bei den Elektronen um die gleichen mechanischen Größen handelt).

Nach der allgemeinen Theorie ist die Größe

$$w(n_1, n_2, t) = |c(n_1, n_2, t)|^2 \tag{116, 9}$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß zum Zeitpunkt t am ersten Elektron der Wert der gemessenen Größen gleich n_1 und am zweiten der Wert derselben Größen gleich n_2 gefunden wird. Nun vertauschen wir in $\Psi(q_1, q_2, t)$ die beiden Elektronen. Wir haben es der Voraussetzung nach mit FERMI-Teilchen zu tun, so daß die Funktion Ψ bei dieser Vertauschung ihr Vorzeichen ändert.

Daher ist

$$\Psi(q_2, q_1, t) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\, \psi_{n_1}(q_2)\, \psi_{n_2}(q_1) = -\Psi(q_1, q_2, t), \tag{116, 10}$$

d. h.

$$\sum_{n_1} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\, \psi_{n_1}(q_2)\, \psi_{n_2}(q_1) = -\sum_{n_1} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\, \psi_{n_1}(q_1)\, \psi_{n_2}(q_2). \tag{116, 11}$$

Ändern wir jetzt die Bezeichnungen, indem wir n_1 durch n_2 und n_2 durch n_1 ersetzen, so bleibt alles unverändert, da die Summen sich über alle Werte von n_1 und n_2 erstrecken und diese die gleichen Werte durchlaufen. Nach dieser Bemerkung können wir (116, 11) in folgende Form umschreiben:

$$\sum_{n_2} \sum_{n_1} c(n_2, n_1, t)\, \psi_{n_2}(q_2)\, \psi_{n_1}(q_1) = -\sum_{n_1} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\, \psi_{n_1}(q_1)\, \psi_{n_2}(q_2). \tag{116, 12}$$

Diese Reihen orthogonaler Funktionen können nur unter der Bedingung einander gleich sein, daß die Koeffizienten der gleichen Funktionen einander gleich sind, d. h.

$$c(n_1, n_2, t) = -c(n_2, n_1, t). \tag{116, 13}$$

Für $n_1 = n_2$ erhalten wir

$$c(n_1, n_1, t) = -c(n_1, n_1, t). \tag{116, 13'}$$

Folglich ist

$$c(n, n, t) = 0. \tag{116, 14}$$

Setzen wir dieses Ergebnis in (116, 9) ein, so finden wir, daß für gleiche Werte von n_1 und n_2 die Wahrscheinlichkeit $w(n_1, n_2, t)$ gleich Null ist:

$$w(n, n, t) = 0. \tag{116, 15}$$

Damit ist unsere Annahme bewiesen: Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in einem System aus zwei Elektronen an beiden Elektronen gleichzeitig die gleichen Werte einer gleichen Gesamtheit mechanischer, das Elektron kennzeichnender Größen gemessen werden, ist Null. Ein solches Meßergebnis ist folglich unmöglich, was den Inhalt des PAULIprinzips darstellt.

Die Verallgemeinerung auf N Teilchen erfolgt ohne Schwierigkeiten mittels der gleichen Gedankengänge, wie wir sie für zwei Teilchen angestellt hatten. Die Wellenfunktion $\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t)$ des Systems wird in diesem Falle wie folgt entwickelt:

$$\left.\begin{aligned} &\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t) = \\ &\quad = \sum_{n_1} \cdots \sum_{n_k} \cdots \sum_{n_j} \cdots \sum_{n_N} c(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t) \times \\ &\quad \times \psi_{n_1}(q_1) \cdots \psi_{n_k}(q_k) \cdots \psi_{n_j}(q_j) \cdots \psi_{n_N}(q_N), \end{aligned}\right\} \qquad (116, 7')$$

wo

$$\left.\begin{aligned} &c(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t) = \\ &\quad = \int \cdots \int dq_1 \ldots dq_N \, \Psi(q_1, \ldots, q_N, t) \, \psi^*_{n_1}(q_1) \cdots \psi^*_{n_N}(q_N). \end{aligned}\right\} \qquad (116, 8')$$

Die Wahrscheinlichkeit, die Werte der gemessenen Größen gleich n_1 am ersten Elektron, n_k am k-ten, n_j am j-ten, n_N am N-ten zu finden, ist

$$w(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t) = |c(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t)|^2. \qquad (116, 9')$$

Vertauschen wir in (116, 7′) die Teilchen k und j und vertauschen wir die Summationen über n_k und n_j, so erhalten wir völlig analog zu (115, 11) und (115, 12)

$$c(n_1, \ldots, n_j, \ldots, n_k, \ldots, n_N, t) = - c(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t), \qquad (116, 13'')$$

woraus folgt, daß

$$c(n_1, \ldots, n_j, \ldots, n_k, \ldots, n_N, t) = 0 \quad \text{für} \quad n_k = n_j. \qquad (116, 14')$$

Somit gilt

$$w(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t) = 0 \quad \text{für} \quad n_k = n_j. \qquad (116, 15')$$

Da diese Beweisführung auf beliebige Teilchenpaare (k, j) der N Teilchen anwendbar ist, so müssen alle n_k verschieden sein, da sonst $w = 0$ wird. *Die Wahrscheinlichkeit, in einem System von* FERMI-*Teilchen auch nur ein Paar von Teilchen zu finden, für die die Meßergebnisse aller den Teilchenzustand* (n_k) *charakterisierenden Größen gleich sind, ist Null.*

Zwei Elektronen können z. B. nicht gleichen Impuls und gleichgerichteten Spin haben (in diesem Falle wäre $n_k = n_j$, wobei p_x, p_y, p_z, s für n gesetzt ist). Auf gleiche Weise ist es nicht möglich, im gleichen Raumpunkt zwei Elektronen mit der gleichen Spinrichtung zu finden (dann ist $q_k = q_j$, wobei unter q x, y, z, s zu verstehen sind. Bei $q_k = q_j$ besitzen die Funktionen (116, 7, 7′) einen Knoten, so daß Ψ^2 Null wird).

Die gleichen Behauptungen gelten auch für alle anderen FERMI-Teilchen, für Positronen, Protonen und Neutronen.

Zum Schluß wollen wir noch folgendes bemerken: Da die Elektronen einen Bestandteil der Atomhülle und die Protonen und Neutronen einen Bestandteil des Atomkerns darstellen, hat das PAULIprinzip sowohl für die Theorie der Elektronenhülle der Atome als auch für die Theorie des Atomkerns eine sehr große Bedeutung.

§ 117. Die Wellenfunktionen für Systeme von Fermi- und von Bose-Teilchen

Wir untersuchen nun die Wellenfunktionen, für die Symmetrie oder Antisymmetrie der Teilchen besteht. Wir beginnen mit den zu den Fermi-Teilchen gehörenden antisymmetrischen Funktionen. Zuerst behandeln wir den Fall zweier Teilchen. Die antisymmetrische Funktion zweier Teilchen $\psi(q_1, q_2, t)$ kann nach den Eigenfunktionen $\psi_{n_1}(q_1)$ und $\psi_{n_2}(q_2)$ der einzelnen Teilchen entwickelt werden:

$$\Psi(q_1, q_2, t) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\, \psi_{n_1}(q_1)\, \psi_{n_2}(q_2). \tag{117, 1}$$

Der Ausdruck (117, 1) kann auch anders dargestellt werden, indem man die Summe in zwei Teile zerlegt, wobei in einem $n_1 > n_2$ und im anderen $n_1 < n_2$ sein mögen ($n_1 = n_2$ fällt aus, da $c(n_1, n_1, t) = 0$):

$$\left.\begin{aligned} \Psi(q_1, q_2, t) &= \sum_{n_1 > n_2} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\, \psi_{n_1}(q_1)\, \psi_{n_2}(q_2) \\ &+ \sum_{n_1 < n_2} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\, \psi_{n_1}(q_1)\, \psi_{n_2}(q_2). \end{aligned}\right\} \tag{117, 1'}$$

Ersetzen wir in der zweiten Summe die Summationsbuchstaben n_1 durch n_2 und n_2 durch n_1, so bekommen wir

$$\left.\begin{aligned} \Psi(q_1, q_2, t) &= \sum_{n_1 > n_2} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\, \psi_{n_1}(q_1)\, \psi_{n_2}(q_2) \\ &+ \sum_{n_2 < n_1} \sum_{n_1} c(n_2, n_1, t)\, \psi_{n_2}(q_1)\, \psi_{n_1}(q_2). \end{aligned}\right\} \tag{117, 1''}$$

Vertauschen wir schließlich n_1 und n_2 in $c(n_2, n_1, t)$, so erhalten wir nach (116, 13)

$$\Psi(q_1, q_2, t) = \sum_{n_1 > n_2} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t) \{ \psi_{n_1}(q_1)\, \psi_{n_2}(q_2) - \psi_{n_1}(q_2)\, \psi_{n_2}(q_1) \}. \tag{117, 2}$$

Der Ausdruck in der Klammer kann als Determinante dargestellt und Ψ in folgender Form geschrieben werden:

$$\Psi(q_1, q_2, t) = \sum_{n_1 > n_2} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t) \cdot \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(q_1) & \psi_{n_1}(q_2) \\ \psi_{n_2}(q_1) & \psi_{n_2}(q_2) \end{vmatrix}. \tag{117, 3}$$

Die antisymmetrische Wellenfunktion stellt sich also als Summe (oder Integral) von Determinanten folgender Art dar:

$$\Phi_{n_1 n_2}(q_1, q_2) = \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(q_1) & \psi_{n_1}(q_2) \\ \psi_{n_2}(q_1) & \psi_{n_2}(q_2) \end{vmatrix}. \tag{117, 4}$$

Haben wir es mit N Teilchen zu tun, so erhalten wir nach (116, 13) auf ähnliche Weise für den allgemeinen Fall

$$\begin{aligned} \Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t) &= \sum_{n_1 > n_2 > \ldots > n_N} \cdots \sum c(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t) \\ &\times \Phi_{n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N}(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N), \end{aligned} \tag{117, 5}$$

wo

$$\Phi_{n_1,\ldots,n_k,\ldots,n_j,\ldots,n_N}(q_1,\ldots,q_k,\ldots,q_j,\ldots,q_N) =$$

$$= \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(q_1)\ldots\psi_{n_1}(q_k)\ldots\psi_{n_1}(q_j)\ldots\psi_{n_1}(q_N) \\ \psi_{n_2}(q_1)\ldots\psi_{n_2}(q_k)\ldots\psi_{n_2}(q_j)\ldots\psi_{n_2}(q_N) \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \psi_{n_k}(q_1)\ldots\psi_{n_k}(q_k)\ldots\psi_{n_k}(q_j)\ldots\psi_{n_k}(q_N) \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \psi_{n_N}(q_1)\ldots\psi_{n_N}(q_k)\ldots\psi_{n_N}(q_j)\ldots\psi_{n_N}(q_N) \end{vmatrix}. \tag{117, 6}$$

Entwickeln wir die Determinante, so können wir sie auch so schreiben:

$$\left.\begin{aligned} &\Phi_{n_1,\ldots,n_k,\ldots,n_j,\ldots,n_N}(q_1,\ldots,q_k,\ldots,q_j,\ldots q_N) = \\ &= \sum_P (\pm 1)\, P\psi_{n_1}(q_1)\ldots\psi_{n_k}(q_k)\ldots\psi_{n_j}(q_j)\ldots\psi_{n_N}(q_N). \end{aligned}\right\} \tag{117, 6'}$$

Hier ist die Summe über alle $N!$ Permutationen der Teilchen $q_1, \ldots, q_N$ genommen, wobei das Vorzeichen + oder — vor den Summanden in (117, 6') genommen wird, je nachdem, ob die Reihenfolge der Größen q aus der Reihe $q_1, q_2, \ldots, q_k, q_{k+1}, \ldots, q_N$ durch eine gerade oder ungerade Anzahl von Permutationen hervorgeht.

Die angeführte Darstellung antisymmetrischer Wellenfunktionen als Determinantensumme ist sehr wichtig für die praktische Anwendung der Theorie bei der näherungsweisen Berechnung des Mehrkörperproblems. Nehmen wir an, uns interessieren die Wellenfunktionen der stationären Zustände zweier Elektronen in einem Atom. Solche Funktionen sind im allgemeinen schwierig zu finden. Die Funktionen eines Elektrons ermitteln sich dagegen wesentlich einfacher. Nehmen wir an, wir kennen diese Funktionen $\psi_{n_1}(q_1)$ und $\psi_{n_2}(q_2)$. Ist die Wechselwirkung der Elektronen gering, so wird die Wellenfunktion des Systems der beiden Elektronen so sein, daß der Zustand jedes der beiden Elektronen sich nur wenig vom Zustand eines einzigen Elektrons im Atom bei Abwesenheit des anderen unterscheiden wird. Versetzen wir aber ein Elektron in den durch die Größen (Quantenzahlen) n_1 gekennzeichneten Zustand, so ist die Wahrscheinlichkeit, einen anderen Wert n_1' in diesem Zustand zu finden, gleich Null. Ähnlich können wir, wenn wir das zweite Elektron in den Zustand n_2 versetzen, behaupten, die Wahrscheinlichkeit, n_2' zu finden, sei gleich Null. Haben wir es jetzt im Atom zugleich mit zwei Elektronen zu tun, so darf sich im Falle einer nur geringen Wechselwirkung der Zustand beim Einbringen des zweiten Elektrons nur wenig ändern. Das bedeutet, daß selbst, wenn jetzt die Wahrscheinlichkeit $n_1 = n_1'$, $n_2 = n_2'$ zu finden, von Null verschieden wäre, sie trotzdem klein sein müßte und folglich alle $c(n_1', n_2', t)$ in (117, 3) klein wären, mit Ausnahme von $c(n_1, n_2, t)$. Vernachlässigen wir alle c_0 mit Ausnahme von $c(n_1, n_2, t)$, so erhalten wir aus (117, 3) die Wellenfunktion Ψ^0 für die beiden Elektronen des Atoms in nullter Näherung:

$$\Psi^0(q_1, q_2, t) = c(n_1, n_2, t) \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(q_1) & \psi_{n_1}(q_2) \\ \psi_{n_2}(q_1) & \psi_{n_2}(q_2) \end{vmatrix}. \tag{117, 7}$$

Da der gemeinsame Faktor $c(n_1, n_2, t)$ keine Rolle spielt, ist

$$\Psi^0 = \Phi_{n_1 n_2}(q_1, q_2). \tag{117, 8}$$

Analog wird auch im Falle mehrerer Teilchen, unter der Bedingung geringer Wechselwirkung zwischen ihnen, die Funktion Ψ_0 des Systems in nullter Näherung

$$\Phi_{n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N}(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N)$$

lauten, wenn $\psi_{n_1}(q_1)$, $\psi_{n_2}(q_1), \ldots, \psi_{n_N}(q_N)$ die Elektronenfunktionen ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung sind.

Die Darstellung der antisymmetrischen Wellenfunktion als Determinante (117, 4) oder (117, 6) gibt also eine Näherungsmethode für die Darstellung der Wellenfunktionen eines Systems gering aufeinander einwirkender Teilchen durch die Funktionen der Einzelteilchen bei fehlender Wechselwirkung zwischen ihnen.

Für die BOSE-Teilchen haben wir eine andere Entwicklung der Wellenfunktion Ψ des Teilchensystems nach den Produkten der Funktionen der einzelnen Teilchen: $\psi_{n_1}(q_1)\,\psi_{n_2}(q_2) \ldots \psi_{n_k}(q_k) \ldots \psi_{n_j}(q_j) \ldots \psi_{n_N}(q_N)$. Vertauschen wir in der Funktion

$$\left.\begin{aligned} \Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t) = \sum_{n_1} \ldots \sum_{n_N} c(n_1, \ldots, n_N, t) \\ \times\, \psi_{n_1}(q_1) \ldots \psi_{n_k}(q_k) \ldots \psi_{n_j}(q_j) \ldots \psi_{n_N}(q_N) \end{aligned}\right\} \tag{117, 9}$$

des Systems die Koordinaten der Teilchen k und j und bemerken dazu, daß die Funktion Ψ sich für BOSE-Teilchen dabei nicht ändern darf, so erhalten wir bei Gleichsetzung der Koeffizienten der gleichen Produkte

$$\left.\begin{aligned} c(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t) = \\ = +\, c(n_1, \ldots, n_j, \ldots, n_k, \ldots, n_N, t). \end{aligned}\right\} \tag{117, 10}$$

Für zwei Teilchen erhalten wir daher

$$\Psi(q_1, q_2) = \sum_{n_1 > n_2} c(n_1, n_2)\,\{\psi_{n_1}(q_1)\,\psi_{n_2}(q_2) + \psi_{n_2}(q_1)\,\psi_{n_1}(q_2)\}. \tag{117,11}$$

Ist die Wechselwirkung unter den Teilchen gering, so hat der genäherte Ausdruck für die Wellenfunktion des Zustands zweier fast gar nicht aufeinander wirkender Teilchen, von denen das eine sich im Zustand n_1, das andere im Zustand n_2 befindet, folgende Form:

$$\Psi^0 = \psi_{n_1}(q_1)\,\psi_{n_2}(q_2) + \psi_{n_2}(q_1)\,\psi_{n_1}(q_2). \tag{117, 12}$$

Im Falle von N Teilchen erhalten wir auf Grund einer ähnlichen Beweisführung

$$\Psi^0 = \sum_P \psi_{n_1}(q_1) \ldots \psi_{n_k}(q_k) \ldots \psi_{n_j}(q_j) \ldots \psi_{n_N}(q_N), \tag{117, 13}$$

wo $\sum\limits_P$ die Summe über alle $N!$ Permutationen der Teilchenkoordinaten q_1, $q_2, \ldots, q_N$ darstellt.

XX. Die zweite Quantelung und die Quantenstatistik

§ 118. Die zweite Quantelung

Die Gesamtheiten gleicher Teilchen können mittels einer besonderen Methode untersucht werden, die als *zweite Quantelung* bezeichnet wird. Das Wesen dieser Methode besteht darin, daß zur Beschreibung der Gesamtheit an Stelle eines vollständigen Satzes mechanischer Größen, die die individuellen Zustände der einzelnen Teilchen charakterisieren, *die Anzahlen der Teilchen in den verschiedenen Zuständen* als unabhängige Variable gewählt werden. Wir werden einen jeden dieser Zustände durch drei Variable L_1, L_2, L_3, die sich auf die Bewegung des Teilchenschwerpunkts beziehen, und durch die Spinvariable s charakterisieren, wenn die Teilchen einen Spin haben. Um die Rechnung zu vereinfachen, nehmen wir an, diese Variablen besäßen ein diskretes Spektrum, so daß wir alle Zustände genauso durch die Zahl n numerieren können, wie das im § 116 geschehen ist (unter n verstehen wir die Gesamtheit der Werte für die vier Größen L_1, L_2, L_3, s).

Meist ist der HAMILTONoperator in Koordinatendarstellung gegeben. Wir gehen daher aus der Koordinatendarstellung in die „L"-Darstellung über, die wir als diskret betrachten wollen.[1])

Ist die Wellenfunktion eines Systems von N gleichen Teilchen in der Koordinatendarstellung $\psi(q_1, q_2, \ldots q_N, t)$, so lautet die SCHRÖDINGERgleichung für dieses System

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ \sum_{k=1}^{N} \boldsymbol{H}(q_k) + \sum_{k \neq j}^{N} W(q_k, q_j) \right\} \psi, \qquad (118, 1)$$

wo $\boldsymbol{H}(q_k) = -\dfrac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_k^2 + U(q_k)$ der Energieoperator des Teilchens k, $U(q_k)$ die potentielle Energie des Teilchens k im äußeren Feld und $W(q_k, q_j)$ die

---

[1]) Oft wird in der Theorie der zweiten Quantelung die Impulsdarstellung ($L_1 = p_x$, $L_2 = p_y$, $L_3 = p_z$) genommen. Aber die Impulsdarstellung ist kontinuierlich. Man setzt

$$p_x = \frac{2\pi\hbar n_x}{l}, \quad p_y = \frac{2\pi\hbar n_y}{l}, \quad p_z = \frac{2\pi\hbar n_z}{l},$$

wo n_x, n_y, n_z ganze Zahlen und l eine große Länge ist (vgl. § 120). Dann wird die Impulsdarstellung diskret. Im Endergebnis geht man zu $l \to \infty$ über und befreit sich damit von dieser gekünstelten Voraussetzung. Die erschöpfende, auch für den Fall eines kontinuierlichen Spektrums der Zustände anwendbare Theorie der zweiten Quantelung wurde von FOCK ausgearbeitet (FOCK, V. A.: Phys. Z. Sowj. 6 (1934) 425).

Wechselwirkungsenergie zwischen den Teilchen k und j ist. Nun entwickeln wir die Wellenfunktion ψ nach den Eigenfunktionen $\psi_{n_k}(q_k)$ der Operatoren L_1, L_2, L_3, s genauso, wie das im § 116 getan wurde. Wir erhalten dann

$$\left.\begin{aligned}\psi(q_1, q_2, \ldots, q_N, t) = \sum_{n_1}\sum_{n_2}\cdots\sum_{n_N} c(n_1, n_2, \ldots, n_N, t)\\ \times\, \psi_{n_1}(q_1)\,\psi_{n_2}(q_2)\ldots\psi_{n_N}(q_N).\end{aligned}\right\}\qquad(118,2)$$

$c(n_1, n_2, \ldots, n_N, t)$ ist offensichtlich die Wellenfunktion unseres Systems in der „L“-Darstellung, $|c(n_1, n_2, \ldots, n_N, t)|^2$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das erste Teilchen sich im Zustand n_1 befindet (d. h. die vier durch den einzigen Buchstaben n_1 bezeichneten Werte L_1, L_2, L_3, s besitzt), das zweite Teilchen im Zustand n_2 (d. h. die vier durch n_2 bezeichneten Werte L_1', L_2', L_3', s' besitzt) usw. Setzen wir (118, 2) in (118, 1) ein, multiplizieren links mit $\psi^*_{m1}(q_1)$ $\psi^*_{m2}(q_2)\ldots\psi^*_{mN}(q_N)$ und integrieren das Ergebnis über $q_1, q_2, \ldots, q_N$, dann erhalten wir

$$\left.\begin{aligned}&i\hbar\frac{d}{dt}\,c(m_1, m_2, \ldots, m_k, \ldots, m_j, \ldots, m_N, t)\\ &\quad=\sum_{k=1}^{N}\sum_{n_k} H_{m_k, n_k}\, c(m_1, m_2, \ldots, n_k, \ldots, m_j, \ldots, m_N, t)\\ &\quad+\sum_{k\neq j}^{N}\sum_{n_k}\sum_{n_j} W_{m_k m_j, n_k n_j}\, c(m_1, m_2, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, m_N, t).\end{aligned}\right\}\qquad(118,3)$$

Hier bedeuten H_{m_k, n_k} und $W_{m_k m_j, n_k n_j}$ die Matrixelemente

$$H_{m_k, n_k} = \int \psi^*_{m_k}(q_k)\,\boldsymbol{H}(q_k)\,\psi_{n_k}(q_k)\,dq_k, \qquad(118,4)$$

$$W_{m_k m_j, n_k n_j} = \int \psi^*_{m_k}(q_k)\,\psi^*_{m_j}(q_j)\,W(q_k, q_j)\,\psi_{n_k}(q_k)\,\psi_{n_j}(q_j)\,dq_k\,dq_j. \qquad(118,5)$$

Die Gleichung (118, 3) ist die Gleichung (118, 1) in der „L“-Darstellung. Infolge der Gleichheit der Teilchen hängen die Matrixelemente (118, 4, 5) nur vom Wert der Quantenzahlen m_k, m_j, n_k, n_j ab und nicht von der Teilchennummer k, j. Bezeichnen wir einen beliebigen Wert von m_k mit m, n_k mit n, ebenso m_j mit m', n_j mit n', die Koordinaten des Teilchens k mit q und die des Teilchens j mit q', so können wir (118, 4) und (118, 5) wie folgt darstellen:

$$\left.\begin{aligned}H_{m_k, n_k} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\int \psi^*_m(q)\,\nabla^2\psi_n(q)\,dq + \int \psi^*_m(q)\,U(q)\,\psi_n(q)\,dq\\ &= \frac{\hbar^2}{2\mu}\int \nabla\psi^*_m(q)\,\nabla\psi_n(q)\,dq + \int \psi^*_m(q)\,U(q)\,\psi_n(q)\,dq = H_{mn},\end{aligned}\right\}\qquad(118,6)$$

$$\left.\begin{aligned}W_{m_k m_j, n_k n_j} = \int \psi^*_m(q)\,\psi^*_{m'}(q')\,W(q, q')\,\psi_n(q)\,\psi_{n'}(q')\,dq\,dq'\\ = W_{mm', nn'}.\end{aligned}\right\}\qquad(118,7)$$

Die Amplituden $c(m_1, m_2, \ldots, m_N, t)$ (die Wellenfunktionen in der „L“-Darstellung) sind für BOSE-Teilchen symmetrische und für FERMI-Teilchen

antisymmetrische Funktionen der Quantenzahlen $m_1, m_2, \ldots, m_N$ (s. § 116). Die Werte dieser Amplituden hängen also nur davon ab, wieviel Argumente aus ihrer Gesamtzahl N $(m_1, m_2, \ldots, m_N)$ gleich m, m', m'', ... usw. sind, nicht aber davon, welche von diesen Argumenten gleich m, m', m'', ... usw. sind. Diese Amplituden sind also Funktionen der Teilchenzahl in jedem der Zustände. Wir bezeichnen diese Zahlen mit $N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots, N_{m'}, \ldots, N_{m''}, \ldots$, usw. Folglich ist z. B. N_m gleich jener Anzahl der Zahlen m_k in den Argumenten $c(m_1, m_2, \ldots, m_N, t)$, deren Wert gleich m, $N_{m'}$ gleich jener Anzahl der Zahlen m_k, deren Wert gleich m' usw. ist.

Im Fall der BOSE-Teilchen können die Zahlen N_m beliebig sein. Im Fall der FERMI-Teilchen dagegen wird nach dem PAULIprinzip die Funktion $c(m_1, m_2, \ldots, m_N, t)$ Null, wenn auch nur zwei Zahlen m_k, m_j untereinander gleich sind, so daß N_m nur zwei Werte, 0 oder 1, annimmt: Der Zustand kann entweder nur von einem einzigen Teilchen eingenommen werden oder überhaupt nicht.

Wir führen die weiteren Umformungen für BOSE-Teilchen durch. Unsere Aufgabe besteht jetzt darin, die SCHRÖDINGERgleichung (118, 3) aufzuschreiben, wobei wir an Stelle der Quantenzahlen $m_1, m_2, \ldots, m_N$ die Anzahl der Teilchen in diesen Zuständen, also $N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots$, setzen. Betrachtet man nämlich c als Funktion der Zahlen $N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots$, dann ist $|c(N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots, t)|^2$ die Wahrscheinlichkeit, N_1 Teilchen im Zustand 1, N_2 Teilchen im Zustand 2, N_m Teilchen im Zustand m usw. zu finden. Die gleiche Wahrscheinlichkeit drückt sich durch $c(m_1, m_2, \ldots, m_N, t)$ in folgender Form aus:

$$|c(N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots, t)|^2 = \sum |c(m_1, m_2, \ldots, m_N, t)|^2, \tag{118, 8}$$

wo die Summe über alle $c(m_1, m_2, \ldots, m_N, t)$ genommen ist, die N_1 Zahlen m_k gleich 1, N_2 Zahlen m_k gleich 2 usw. besitzen. Infolge der Symmetrie sind alle diese c untereinander gleich. Daraus folgt

$$|c(N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots, t)|^2 = \\ = \left(\frac{N!}{N_1!\, N_2! \ldots N_m! \ldots}\right) |c(m_1, m_2, \ldots, m_N, t)|^2, \tag{118, 8'}$$

und wir haben

$$c(N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots, t) = \left(\frac{N!}{N_1!\, N_2! \ldots, N_m! \ldots}\right)^{\frac{1}{2}} c(m_1, m_2, \ldots, m_N, t). \tag{118, 9}$$

Setzen wir jetzt in (118, 3) an Stelle von $c(m_1, m_2, \ldots, m_N, t)$ die Amplituden $c(N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots, t)$ ein, so können wir die Addition nach den Teilchennummern k und j durchführen. Dazu verwerten wir (118, 6) und (118, 7) und berücksichtigen, daß $c(m_1, m_2, \ldots, m_k, \ldots, m_j, \ldots, m_N, t)$ sich von $c(m_1, m_2, \ldots, n_k, \ldots, m_j, \ldots, m_N, t)$ dadurch unterscheidet, daß die Teilchenzahl im Zustand $m_k = m$ um eins kleiner und die Teilchenzahl im Zustand $n_k = n$ um eins größer geworden ist.

In gleicher Weise unterscheidet sich $c(m_1, m_2, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, m_N, t)$ von $c(m_1, m_2, \ldots, m_k, \ldots, m_j, \ldots, m_N, t)$ dadurch, daß die Teilchenzahl in den Zuständen $m_k = m, m_j = m'$ um eins kleiner und die Teilchenzahl in den Zuständen $n_k = n$, $n_j = n'$ um eins größer geworden ist.

Auf Grund dieser Vorbemerkungen finden wir:

$$i\hbar \frac{d}{dt}\left\{\left(\frac{N_1!\ldots N_m!\ldots N_{m'}!\ldots N_n!\ldots N_{n'}!\ldots}{N!}\right)^{\frac{1}{2}}\right.$$
$$\left.\times\, c(N_1, \ldots, N_m, \ldots, N_{m'}, \ldots, N_n, \ldots, N_{n'}, \ldots, t)\right\}$$
$$= \sum_{n,m} N_m H_{mn}\left(\frac{N_1!\ldots(N_m-1)!\ldots N_{m'}!\ldots(N_n+1)!\ldots N_{n'}!\ldots}{N!}\right)^{\frac{1}{2}}$$
$$\times\, c(N_1, \ldots, N_m - 1, \ldots, N_{m'}, \ldots, N_n + 1, \ldots, N_{n'}, \ldots, t)$$
$$+ \frac{1}{2}\sum_{m,m'}\sum_{n,n'} N_m N_{m'} W_{mm',nn'}$$
$$\times\left(\frac{N_1!\ldots(N_m-1)!\ldots(N_{m'}-1)!\ldots(N_n+1)!\ldots(N_{n'}+1)!\ldots}{N!}\right)^{\frac{1}{2}}$$
$$\times\, c(N_1, \ldots, N_m - 1, \ldots, N_{m'} - 1, \ldots, N_n + 1, \ldots, N_{n'} + 1, \ldots, t). \quad (118,10)$$

Dividieren wir diesen Ausdruck durch $\left(\frac{N!}{N_1!\,N_2!\ldots}\right)^{\frac{1}{2}}$, so erhalten wir

$$i\hbar \frac{d}{dt} c(N_1, \ldots, N_m, \ldots, N_{m'}, \ldots, N_n, \ldots, N_{n'}, \ldots, t) = \sum_{n,m} N_m^{\frac{1}{2}}(N_n+1)^{\frac{1}{2}} H_{mn}$$
$$\times\, c(N_1, \ldots, N_m - 1, \ldots, N_{m'}, \ldots, N_n + 1, \ldots, N_{n'}, \ldots, t)$$
$$+ \frac{1}{2}\sum N_m^{\frac{1}{2}} N_{m'}^{\frac{1}{2}} (N_n+1)^{\frac{1}{2}} (N_{n'}+1)^{\frac{1}{2}} W_{mm',nn'}$$
$$\times\, c(N_1, \ldots, N_m - 1, \ldots, N_{m'} - 1, \ldots, N_n + 1, \ldots, N_{n'} + 1, \ldots, t). \quad (118,11)$$

Das ist aber die gesuchte Gleichung, in der die Zahlen der Teilchen in den einzelnen Zuständen als unabhängige Variable genommen sind. Diese Gleichung läßt sich auf eine sehr bequeme Form bringen, wenn man die Operatoren a_n und a_n^* einführt, die in folgender Weise auf die Funktionen der Zahlen N_m wirken:

$$\left.\begin{aligned} a_n f(N_1, N_2, \ldots, N_n, \ldots, N_m, \ldots) &= \\ = (N_n+1)^{\frac{1}{2}} f(N_1, N_2, \ldots, N_n + 1, \ldots, N_m, \ldots). \end{aligned}\right\} \quad (118,12)$$

$$\left.\begin{aligned} a_n^* f(N_1, N_2, \ldots, N_n, \ldots, N_m, \ldots) &= \\ = N_n^{\frac{1}{2}} f(N_1, N_2, \ldots, N_n - 1, \ldots, N_m, \ldots). \end{aligned}\right\} \quad (118,12')$$

$$a_n^* f(N_1, N_2, \ldots, 0_n, \ldots, N_m, \ldots) = 0. \quad (118,12'')$$

Diese Operatoren haben offensichtlich folgende Eigenschaften:

$$\boldsymbol{a}_n^* \boldsymbol{a}_n = N_n, \quad \boldsymbol{a}_n \boldsymbol{a}_n^* = N_n + 1, \tag{118, 13}$$

$$\boldsymbol{a}_m \boldsymbol{a}_n^* - \boldsymbol{a}_n^* \boldsymbol{a}_m = \delta_{mn}. \tag{118, 14}$$

Nun ist leicht einzusehen, daß die Gleichung (118, 11) mit Hilfe dieser Operatoren in folgende Form gebracht werden kann:

$$i\hbar \frac{dc(N_1, N_2, \ldots, t)}{dt} = \boldsymbol{H} c(N_1, N_2, \ldots, t), \tag{118, 15}$$

wo

$$\boldsymbol{H} = \sum_{m,n} \boldsymbol{a}_m^* H_{mn} \boldsymbol{a}_n + \frac{1}{2} \sum_{m,m'} \sum_{n,n'} \boldsymbol{a}_m^* \boldsymbol{a}_{m'}^* W_{mm',nn'} \boldsymbol{a}_n \boldsymbol{a}_{n'}. \tag{118, 16}$$

Der Operator $\boldsymbol{H}$ ist der HAMILTONoperator des Systems, ausgedrückt durch die Operatoren $\boldsymbol{a}_n$ und $\boldsymbol{a}_n^*$. Er wird gewöhnlich als *zweimal gequantelt* bezeichnet. Diese Gleichung ist völlig äquivalent der ursprünglichen Gleichung (118, 1) für N Teilchen im Konfigurationsraum. Im Grunde genommen ist die Gleichung (118, 15) die Gleichung (118, 1) in der „N"-Darstellung, d. h. in einer Darstellung, in der die Zahlen $N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots$ der Teilchen in den verschiedenen Quantenzuständen 1, 2, ..., m, ... als Variable genommen sind.

In einer Beziehung ist jedoch die Gleichung (118, 15) allgemeiner als die Gleichung (118, 1): Letztere war für ein System von N Teilchen geschrieben, während in der Gleichung (118, 15) die Gesamtzahl der Teilchen nicht explizit enthalten ist. Diese Zahl ist eine Integrationskonstante, da ja der Operator $\boldsymbol{H}$ (118, 16) in jedem Glied eine gleiche Zahl von Operatoren $\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{a}^*$ enthält. Da die Operatoren $\boldsymbol{a}$ die Zahl der Teilchen in einem beliebigen Zustand um eins erhöhen, die Operatoren $\boldsymbol{a}^*$ die Teilchenzahl in einem beliebigen Zustand um eins verringern, so ändert sich die Gesamtzahl N der Teilchen ($N = \sum N_m$) nicht unter dem Einfluß des Operators, so daß

$$\frac{dN}{dt} = [\boldsymbol{H}, N] = 0. \tag{118, 17}$$

Somit ist also $N =$ const. *Daher trifft die Gleichung* (118, 15) *für eine beliebige Anzahl N gleicher* BOSE*-Teilchen zu.*

Der HAMILTONoperator (118, 16) aus der Theorie der zweiten Quantelung kann auch in eine andere, der Energie eines bestimmten Wellenfeldes entsprechende Form gebracht werden.

Die Wellenfunktion eines Teilchens sei $\psi(q)$. Wir entwickeln diese Funktion nach den Eigenfunktionen $\psi_n(q)$ der Operatoren L_1, L_2, L_3, s:

$$\psi(q) = \sum_n a_n \psi_n(q). \tag{118, 18}$$

Dabei betrachten wir die Amplituden a_n nicht als Zahlen, sondern als Operatoren mit den Eigenschaften (118, 14). Dann wird die Funktion ψ ebenfalls ein Operator:

$$\boldsymbol{\psi}(q) = \sum_n \boldsymbol{a}_n \psi_n(q), \tag{118, 19}$$

der auf die Zahlen $N_1, N_2, \ldots, N_m$ wirkt. Der Übergang von (118, 18) zu

(118, 19) bedeutet, daß wir von Zahlen zu Operatoren, d. h. von der klassischen Theorie zur Quantentheorie übergegangen sind. Da aber die Beschreibung der Bewegung eines Teilchens durch das Wellenfeld $\psi(q)$ an sich schon quantentheoretisch ist, so nennt man den Ersatz der Amplituden a_n durch die Operatoren $\boldsymbol{a}_n$ die *zweite Quantelung* und die Wellenfunktion $\boldsymbol{\psi}$ eine *gequantelte Wellenfunktion.*[1])

Wir bemerken, daß der Übergang von der nicht gequantelten Wellenfunktion (118, 18) zur gequantelten (118, 19) auch unmittelbar, ohne Zuhilfenahme der Operatoren $\boldsymbol{a}_n$ ausgedrückt werden kann. Und zwar folgt aus (118, 14) und (118, 19)

$$\boldsymbol{\psi}(q)\,\boldsymbol{\psi}^*(q') - \boldsymbol{\psi}^*(q')\,\boldsymbol{\psi}(q) = \sum_{m,n} (\boldsymbol{a}_n \boldsymbol{a}_m^* - \boldsymbol{a}_m^* \boldsymbol{a}_n)\,\psi_n(q)\,\psi_m^*(q')$$
$$= \sum_{m,n} \delta_{mn}\psi_m^*(q')\,\psi_n(q) = \sum_n \psi_n^*(q')\,\psi_n(q),$$

worin die Summe sich über sämtliche Eigenfunktionen erstreckt. Eine solche Summe ist, wie sich beweisen läßt, gleich $\delta(q' - q)$. Die Quantelung der Wellenfunktion läßt sich daher wie folgt schreiben:

$$\boldsymbol{\psi}(q)\,\boldsymbol{\psi}^*(q') - \boldsymbol{\psi}^*(q')\,\boldsymbol{\psi}(q) = \delta(q' - q). \qquad (118,20)$$

Mit Hilfe der gequantelten Wellenfunktion $\boldsymbol{\psi}(q)$ (118, 19) läßt sich der HAMILTONoperator (118, 16) in folgender Form darstellen:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{H} = \frac{h^2}{2\mu}\int \nabla\boldsymbol{\psi}^*(q)\,\nabla\boldsymbol{\psi}(q)\,dq + \int \boldsymbol{\psi}^*(q)\,U(q)\,\boldsymbol{\psi}(q)\,dq \\ + \frac{1}{2}\iint \boldsymbol{\psi}^*(q)\,\boldsymbol{\psi}^*(q')\,W(q,q')\,\boldsymbol{\psi}(q)\,\boldsymbol{\psi}(q')\,dq\,dq'. \end{aligned}\right\} \qquad (118,21)$$

Die Äquivalenz von (118, 21) und (118, 16) wird offensichtlich, wenn man (118, 19) und die Ausdrücke (118, 6) und (118, 7) für die Matrixelemente berücksichtigt.

In dieser Form kann der HAMILTONoperator $\boldsymbol{H}$ (118, 21) als die Energie eines gewissen Wellenfeldes betrachtet werden, das in dem Sinne „gequantelt" ist, daß das klassische Feld $\psi(q)$ durch den Operator $\boldsymbol{\psi}(q)$ ersetzt ist. Fassen wir nämlich $\psi(q)$ als das DE BROGLIE-SCHRÖDINGER-Feld auf und setzen voraus, daß die einzelnen Elemente dieses Feldes so aufeinander einwirken, daß die Wechselwirkungsenergie zweier Elemente proportional dem Produkt $|\psi(q)|^2\,|\psi(q')|^2$ der Dichten ist, so lautet die „klassische" Gleichung für ein solches Feld[2])

$$ih\frac{\partial\psi(q)}{\partial t} = -\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2\psi(q) + U(q)\,\psi(q) + \psi(q)\int W(qq')\,|\psi(q')|^2\,dq'. \qquad (118,22)$$

---

[1]) Dabei ist zu beachten, daß in der Theorie der zweiten Quantelung die Wellenfunktion in der üblichen Auffassung dieses Begriffs die Funktion $c(N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots,$ und nicht $\boldsymbol{\psi}$ ist!

[2]) Diese Gleichung unterscheidet sich von der normalen SCHRÖDINGERgleichung für ein Teilchen durch das letzte Glied, das die von uns angenommene Wirkung der ψ-Wellen auf sich ausdrückt.

Die Gesamtenergie eines solchen Feldes ist dann[1])

$$\left.\begin{aligned} H = \frac{h^2}{2\mu}\int |\nabla \psi(q)|^2\, dq + \int |\psi(q)|^2\, U(q)\, dq \\ + \frac{1}{2}\int |\psi(q)|^2 |\psi(q')|^2\, W(q,q')\, dq\, dq'. \end{aligned}\right\} \quad (118, 23)$$

Wir führen nun ψ und ψ^* in bekannter Weise ein und ersetzen sie durch die Operatoren $\boldsymbol{\psi}$ und $\boldsymbol{\psi}^*$, die der Vertauschungsregel (118, 20) folgen. Dann erhalten wir den HAMILTONoperator (118, 21) aus der Theorie der zweiten Quantelung. Daraus geht hervor, daß die Theorie der zweiten Quantelung folgende bemerkenswerte Behandlung der Theorie von Systemen aus gleichen Teilchen ermöglicht: *Es wird ein gewisses klassisches Feld ψ untersucht. Für das Feld wird der Energieausdruck H gefunden. In diesem Ausdruck wird das klassische Feld ψ durch den Operator $\boldsymbol{\psi}$ ersetzt.* Wir gelangen so zum HAMILTONoperator $\boldsymbol{H}$ aus der Theorie der zweiten Quantelung und sind berechtigt, von Teilchen zu sprechen, die zum gegebenen Feld ψ gehören: *Nach der Quantelung zeigt das Feld eine diskrete, korpuskulare Natur.* Dieses Verfahren nennt man „*Quantelung des Feldes*". Seine Wirksamkeit liegt darin, daß letztere für jedes beliebige klassische Feld anwendbar ist.[2])

In dem dargestellten Fall handelte es sich um die Quantelung eines DE BROGLIE-SCHRÖDINGERschen Feldes für den Fall von BOSE-Teilchen.

Genauso läßt sich auch die Quantelung für den Fall von FERMI-Teilchen durchführen. Der Unterschied liegt nur in den Eigenschaften der Operatoren $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{a}^*$. Um diese Operatoren zu finden, muß wiederum die Transformation der Gleichung (118, 3) von den Variablen $m_1, m_2, \ldots, m_N$ auf die Variablen $N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots$ durchgeführt werden. Sie wird dadurch etwas umständlicher, daß bei der Vertauschung der FERMI-Teilchen die Funktionen $c(m_1, m_2, \ldots, m_N, t)$ ihr Vorzeichen ändern. Außerdem können, wie bereits bemerkt, die Zahlen N_m nur zwei Werte, 1 oder 0, annehmen. Nach Durchführung ähnlicher Transformationen[3]) erhalten wir aus (118, 3) wieder die Gleichung (118, 15) mit dem HAMILTONoperator (118, 16). Aber in diesem Fall werden die Operatoren $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{a}_n^*$ anders definiert, nämlich:

$$\boldsymbol{a}_n f(N_1, N_2, \ldots, 0_n, \ldots, N_m, \ldots) = \pm f(N_1, N_2, \ldots, 1_n, \ldots, N_m, \ldots), \quad (118,24)$$

$$\boldsymbol{a}_n f(N_1, N_2, \ldots, 1_n, \ldots, N_m, \ldots) = 0, \quad (118, 24')$$

$$\boldsymbol{a}_n^* f(N_1, N_2, \ldots, 0_n, \ldots, N_m, \ldots) = 0, \quad (118, 24'')$$

$$\boldsymbol{a}_n^* f(N_1, N_2, \ldots, 1_n, \ldots, N_m, \ldots) = \pm f(N_1, N_2, \ldots, 0_n, \ldots, N_m, \ldots), \quad (118, 24''')$$

[1]) Verwendet man die Gleichung (118, 22), so kann man sich davon überzeugen, daß $\frac{dH}{dt} = 0$, d.h. H ein Konstante der Bewegung ist. Da das zweite Glied in (118, 22) offenkundig die potentielle Energie im äußeren Feld ist, muß, da $H = \text{const}$, der ganze Ausdruck als die Gesamtenergie des Feldes angesehen werden.

[2]) Die allgemeine Theorie dieser Quantelung findet man in [60].

[3]) Siehe z.B. [16], § 80, oder die Originalarbeit: FOCK, V.A.: Z. Phys. **75** (1932) 622.

wobei das Vorzeichen + oder − davon abhängt, ob dem Zustand n eine gerade oder ungerade Zahl besetzter ($N_m = 1$) Zustände vorangeht, wenn man sie nach steigendem n ordnet.[1]) Aus diesen Regeln folgt

$$a_n^* a_n = N_n \text{ (0 oder 1)}, \quad a_n a_n^* = 1 - N_n, \tag{118, 25}$$

$$a_n a_m^* + a_m^* a_n = \delta_{mn}. \tag{118, 26}$$

Wie man sieht, unterscheidet sich die Vertauschungsregel für die Operatoren a im Falle von FERMI-Teilchen durch das Vorzeichen von der Vertauschungsregel für BOSE-Teilchen.

Benutzen wir (118, 18) und wiederholen die Rechenoperationen, die zu (118, 20) führten, so erhalten wir

$$\psi(q)\, \psi^*(q') + \psi^*(q')\, \psi(q) = \delta(q' - q). \tag{118, 27}$$

Alle übrigen Formeln, insbesondere der Ausdruck für H (118, 21) bleiben unverändert. Der HAMILTONoperator H kann also zusammen mit der Quantelungsregel (118, 27) als der zweimal gequantelte HAMILTONoperator für Elektronenwellen betrachtet werden, deren „klassische" Gleichung (118, 23) ist. Die Quantelungsregel kann für beide Fälle in einer Formel ausgedrückt werden:

$$[\psi(q), \psi^*(q')]_\pm = \delta(q' - q), \tag{118, 28}$$

worin das + — Zeichen für FERMI-Teilchen und das − — Zeichen für BOSE-Teilchen eingesetzt wird.

In der modernen Physik hat man es mit Entstehung und Vernichtung von Teilchen zu tun. Strenggenommen gehören diese Erscheinungen nicht in das Gebiet der Quantenmechanik. Aber die Methode der zweiten Quantelung gestattet, da die Gesamtteilchenzahl in ihr nicht explizit enthalten ist, eine einfache Verallgemeinerung für den Fall einer variablen Teilchenzahl. Sie ist daher geeignet, Erscheinungen der Entstehung und Vernichtung von Teilchen zu beschreiben. Fügt man nämlich dem HAMILTONoperator H (118, 16) noch das Glied der Form

$$Q = \sum_n Q_n a_n + \sum_n Q_n^* a_n^* \tag{118, 29}$$

hinzu, wo Q_n, Q_n^* bestimmte Operatoren sind, die die Wechselwirkung zwischen Teilchen einer Art mit denen einer anderen Art charakterisieren – wobei die letzteren imstande sind, Teilchen der ersten Art zu absorbieren oder zu emittieren –, dann wird die Gesamtteilchenzahl N keine Konstante der Bewegung mehr sein, da $[Q, N] \neq 0$. Dabei beschreiben die Glieder mit a die Entstehung und die mit a^* die Vernichtung von Teilchen [s. (118, 12′) und (118, 12″)].

---

[1]) Man kann die WIGNERsche Funktion ν_n einführen, die durch die Formel

$$\nu_n = \prod_{m \leq n} (1 - 2N_m)$$

definiert wird, und in den Formeln (118, 24) an Stelle des Zeichens ± schreiben: $\nu_n (\nu_n = \pm 1)$.

Faßt man die Lichtquanten (allgemeiner: die Photonen) als Teilchen auf, so können die Emissions- und Absorptionsvorgänge des Lichts als Vorgänge der Entstehung und Vernichtung von Photonen betrachtet werden. Die auf diesem Gedanken aufgebaute Quantentheorie der Strahlung wurde von DIRAC entwickelt.[1]) Auf ähnliche Weise läßt sich die Erscheinung der Entstehung und Vernichtung von Elektronen und Positronen beim $\beta^{\pm}$-Zerfall durch Paarerzeugung und Zerstrahlung, die Erscheinungen der Bildung und des Zerfalls von Mesonen u. a. studieren. Alle diese Erscheinungen können von einer *Quantentheorie des Feldes* erfaßt werden, die sich erst im Anfangsstadium befindet.[2])

Außer in der Quantentheorie des Feldes findet die Theorie der zweiten Quantelung weitgehende Anwendung auch im Gebiet der Quantenstatistik.

§ 119. Die Theorie der quantenmechanischen Übergänge und die Methode der zweiten Quantelung

Wir wollen jetzt in einer Gesamtheit gleicher Teilchen die Wahrscheinlichkeit für den Übergang aus einem Zustand in einen anderen unter dem Einfluß einer Störung berechnen. Wir wenden dabei die Methode der zweiten Quantelung an. Um das Problem konkreter zu fassen, untersuchen wir die Übergänge unter dem Einfluß einer schwachen Wechselwirkung der Teilchen.

In diesem Fall ist es zweckmäßig, die Variablen L_1, L_2, L_3, s, die den Zustand der Teilchen beschreiben, so zu wählen, daß eine von ihnen (angenommen L_1) der Energie eines Teilchens gleich ist: $L_1(q_k) = E\,(q_k)$. Dann wird die Matrix H_{mn} Diagonalmatrix. Bezeichnen wir mit ε_m die Eigenwerte der Energie der Teilchen, dann ist $H_{mn} = \varepsilon_m \cdot \delta_{mn}$. Bei einer solchen Wahl der Variablen erhält die Gleichung (118, 15) folgende Form:

$$\left.\begin{aligned} i\hbar\frac{d}{dt}c(N_1, N_2, \ldots, t) &= \sum_m \varepsilon_m N_m c(N_1, N_2, \ldots, t) \\ &+ \frac{1}{2}\sum_{m, m', nn',} a_m^* a_{m'}^* W_{mm', nn'}\, a_n a_{n'}\, c(N_1, N_2, \ldots, t). \end{aligned}\right\} \qquad (119,\ 1)$$

Die Summe $\sum_m \varepsilon_m N_m = E$ ist die Gesamtenergie aller Teilchen ohne Berücksichtigung ihrer Wechselwirkung. Führen wir an Stelle der Funktionen $c(N_1, N_2, \ldots, t)$ die langsam veränderlichen Amplituden $b(N_1, N_2, \ldots, t) = c\,(N_1, N_2, \ldots, t)\cdot e^{\frac{i}{\hbar}\Sigma \varepsilon_m N_m t}$ ein, so erhalten wir an Stelle der Gleichung

---

[1]) Siehe [16], §§ 62–67, [30].

[2]) Боголюбов, Н.Н., и Д. В. Ширков: Введение в теорию квантовых полей (BOGOLJUBOW, N.N., und D.W. SCHIRKOW: Einführung in die Quantenfeldtheorie), Moskau 1957 (engl. Übersetzung: BOGOLIUBOV, N. N., und D. V. SHIRKOV: Introduction to the Theory of Quantized Fields, New York–London 1959); Ахиезер, А.И., и В.Б. Берестецкий: Квантовая электродинамика (ACHIJESER, A. I., und W. B. BERESTEZKI: Quantenelektrodynamik), Moskau 1959 (deutsche Übersetzung: Leipzig 1960).

(119, 1) eine Gleichung für $b(N_1, N_2, \ldots, t)$:

$$\left.\begin{aligned} & ih \frac{d}{dt} b(N_1, N_2, \ldots, t) \\ & = \frac{1}{2} \sum_{m, m', n, n'} e^{-\frac{i}{h}(\varepsilon_m + \varepsilon_{m'} - \varepsilon_n - \varepsilon_{n'})t} a_m^* a_{m'}^* W_{mm', nn'} a_n a_{n'} b(N_1, N_2, \ldots, t). \end{aligned}\right\} \quad (119, 2)$$

Wir nehmen an, im Anfangszeitpunkt sei die Besetzung der verschiedenen durch die Zahlen $N_1^0, N_2^0, \ldots$ gekennzeichneten Zustände so, daß alle Amplituden b bei $t = 0$ gleich Null sind, ausgenommen

$$b^0 = b(N_1^0, N_2^0, \ldots, N_m^0, \ldots N_{m'}^0, N_n^0, \ldots, N_{n'}^0, \ldots) = 1.$$

Wir verwenden das übliche Verfahren der Störungstheorie und setzen den Ausgangswert b^0 in die rechte Seite der Gleichung (119, 2) ein. Wir erhalten dann, unter Berücksichtigung der Eigenschaft der Operatoren a_m^*, $a_{m'}^*$, a_n, $a_{n'}$ [s. (118, 12′) und (118, 12″)] die Gleichung für die Bestimmung von $b^{(1)}$ in erster Näherung:

$$ih \frac{d}{dt} b^{(1)}(N_1^0, N_2^0, \ldots, N_m^0 + 1, \ldots, N_{m'}^0 + 1, \ldots, N_n^0 - 1, \ldots, N_{n'}^0 - 1, \ldots, t)$$

$$= e^{-\frac{i}{h}(\varepsilon_m + \varepsilon_{m'} - \varepsilon_n - \varepsilon_{n'})t} (N_m^0 + 1)^{\frac{1}{2}} (N_{m'}^0 + 1)^{\frac{1}{2}} N_n^{0\frac{1}{2}} N_{n'}^{0\frac{1}{2}} W_{mm', nn'}. \quad (119, 3)$$

Integrieren wir diese Gleichung über die Zeit und berechnen die Übergangswahrscheinlichkeit $P_{mm', nn'} = \frac{d}{dt} |b^{(1)}|^2$ (s. die Berechnungen im § 84) pro Zeiteinheit, so finden wir

$$P_{mm', nn'} = (N_m^0 + 1)(N_{m'}^0 + 1) N_n^0 N_{n'}^0 \frac{2\pi}{h} |W_{mm', nn'}|^2 \delta(\varepsilon_m + \varepsilon_{m'} - \varepsilon_n - \varepsilon_{n'}), \quad (119, 4)$$

wobei die darin enthaltene „δ"-Funktion die Erhaltung der Energie sichert.

Auf gleiche Weise erhalten wir, wenn wir unter a_m^*, $a_{m'}^*$, a_n und $a_{n'}$ die Fermi-Diracschen Operatoren (118, 26) verstehen, für den Fall der Fermi-Teilchen:

$$P_{mm', nn'} = (1 - N_m^0)(1 - N_{m'}^0) N_n^0 N_{n'}^0 \frac{2\pi}{h} |W_{mm', nn'}|^2 \delta(\varepsilon_m + \varepsilon_{m'} - \varepsilon_n - \varepsilon_{n'}). \quad (119, 5)$$

Diese Formeln zeigen, daß in einem System gleicher Teilchen die Wahrscheinlichkeit für den Übergang aus dem Anfangszustand (n, n') in den Endzustand (m, m') nicht nur von der Teilchenzahl im Anfangszustand (n, n'), sondern auch von der Besetzung des Endzustands (m, m') abhängt. Das ist ein neues Ergebnis der Quantentheorie, das in der klassischen Mechanik nicht vorkommt. Für Bose-Teilchen ist die Übergangswahrscheinlichkeit um so größer, je mehr Teilchen sich bereits im Endzustand befinden. Die Bose-Teilchen besitzen somit die Tendenz, sich in einem Zustand anzusammeln. Für Fermi-Teilchen dagegen ist die Übergangswahrscheinlichkeit gleich Null, wenn der Zustand, in den der Übergang stattfindet, besetzt ist ($N_m^0 = 1$ oder $N_{m'}^0 = 1$). Das ist eine neue Formulierung des Pauliprinzips.

§ 120. Der Stoßansatz. Das FERMI-DIRAC-Gas und das BOSE-EINSTEIN-Gas

In der klassischen kinetischen Theorie wird angenommen, die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Zustand n und n' (Teilchenenergie ε_n und $\varepsilon_{n'}$) in den Zustand m und m' (Teilchenenergie ε_m und $\varepsilon_{m'}$) als Folge eines Stoßes sei proportional den Teilchenzahlen in den Anfangszuständen N_n und $N_{n'}$:

$$P_{m\,m',\,n\,n'} = A_{m\,m',\,n\,n'} \cdot N_n N_{n'}. \tag{120, 1}$$

Sind $\overline{N}_n$ und $\overline{N}_{n'}$ die mittleren Zahlen der Teilchen in den Zuständen n und n', dann wird nach (120, 1) angenommen, daß die mittlere Zahl der Übergänge von n, n' nach m, m'

$$\overline{P}_{m\,m',\,n\,n'} = A_{m\,m',\,n\,n'} \overline{N}_n \overline{N}_{n'} \tag{120, 1'}$$

ist, wobei $A_{m\,m',\,n\,n'} = A_{n\,n',\,m\,m'}$ (das sogenannte „Prinzip des detaillierten Gleichgewichtes“[1]).

Auf Grund der Quantenmechanik müssen wir für ein aus gleichen Teilchen bestehendes Gas andere Annahmen über die mittlere Zahl der Übergänge unter dem Einfluß von Stößen machen. Wie im vorigen Paragraphen gezeigt wurde, hängt die Übergangswahrscheinlichkeit nicht nur von der Teilchenzahl in den Ausgangszuständen, sondern auch von der Besetzung der Endzustände ab, und zwar haben wir, nach (119, 4) und (119, 5), an Stelle von (120, 1') als Wahrscheinlichkeit der Stöße bei FERMI-Teilchen

$$P_{m\,m',\,n\,n'} = A_{m\,m',\,n\,n'} (1 - N_m)(1 - N_{m'}) N_n N_{n'} \tag{120, 2}$$

(N_m, $N_{m'}$, N_n, $N_{n'} = 1$ oder 0). In dieser Formel ist das PAULIprinzip deutlich ausgedrückt: Ist einer der Endzustände besetzt, $N_m = 1$ oder $N_{m'} = 1$, dann kann kein Übergang stattfinden. Ähnlich haben wir für BOSE-Teilchen

$$P_{m\,m',\,n\,n'} = A_{m\,m',\,n\,n'} (N_m + 1)(N_{m'} + 1) N_n N_{n'}. \tag{120, 3}$$

Hier haben die Faktoren $(N_m + 1)$ und $(N_{m'} + 1)$ keine so anschauliche Bedeutung wie die Faktoren $(1 - N_m)$, $(1 - N_{m'})$ im Fall der FERMI-Teilchen. Aber wir haben bewiesen, daß diese Faktoren notwendig vorhanden sind (§ 119). Wie bereits bemerkt wurde, haben die BOSE-Teilchen die Tendenz zur Assoziation: Sie gehen in die am meisten besetzten Zustände über.[2])

---

[1]) Dieses Prinzip trifft nicht immer zu. Es gilt in jedem Fall in der ersten Näherung der Theorie der quantenmechanischen Übergänge (s. §§ 83, 84) und gilt streng, wenn die Wechselwirkungskräfte der Teilchen Zentralkräfte sind (vgl. § 44 und die dort zitierte Arbeit von D. I. BLOCHINZEW).

[2]) Dies führt zu einer bemerkenswerten Eigenschaft des aus BOSE-Teilchen bestehenden Gases: bei niedriger Temperatur tritt, selbst wenn das Gas als vollkommen ideal angenommen wird, eine eigenartige Kondensation dieses Gases ein, so daß die Wechselwirkungskräfte unendlich gering sind. EINSTEIN, A.: Ber. preuß. Akad. 3 (1925). Die Theorie des nichtidealen BOSE-Gases wurde von BOGOLJUBOW, N.N.: J. Phys. USSR XI (1947) 23, entwickelt. Diese Theorie läßt eine Deutung der interessanten Erscheinung der Supraflüssigkeit des Heliums zu.

Die Gleichheit der Größen $A_{mm', nn'}$ und $A_{nn', mm'}$ (der entgegengerichtete Übergang) folgt in der Quantenmechanik aus der Tatsache, daß $A_{mm', nn'}$ proportional dem Quadrat des Absolutbetrages des Matrixelements der Wechselwirkungsenergie $W_{mm', nn'}$ ist und $W_{mm', nn'} = W_{nn', mm'}$.[1])

Entsprechend (120, 2) und (120, 3) nimmt man in der Quantenmechanik für ein Gas aus gleichen Teilchen an Stelle von (120, 1) den Ausdruck

$$\overline{P}_{mm', nn'} = A_{mm', nn'} (1 \pm \overline{N}_m)(1 \pm \overline{N}_{m'}) \overline{N}_n \overline{N}_{n'}, \tag{120, 4}$$

wobei das —-Zeichen für FERMI-Teilchen und das +-Zeichen für BOSE-Teilchen zu nehmen ist. Wir werden die Formel (120, 4) als *eine neue Annahme über die mittlere Zahl für die Zusammenstöße* der Teilchen betrachten, die auf der Quantenmechanik basiert.[2]) Offenbar geht (120, 4) in den klassischen Ausdruck (120, 1) über, wenn die mittlere Zahl der Teilchen in jedem der Zustände klein gegen eins ist.

Wir ermitteln nun die Energieverteilung der Teilchen in einem Gas aus BOSE- oder FERMI-Teilchen bei Temperaturgleichgewicht. Im Temperaturgleichgewicht muß die durch Zusammenstöße verursachte Zahl der Übergänge von Teilchen, die sich im Zustand m und m' befinden, in die Zustände n und n' gleich der Zahl der entgegengesetzten Übergänge sein. Wir erhalten daher aus (120, 4) (infolge der Gleichheit $A_{mm', nn'} = A_{nn', mm'}$)

$$(1 \pm \overline{N}_m)(1 \pm \overline{N}_{m'}) \overline{N}_n \overline{N}_{n'} = (1 \pm \overline{N}_n)(1 \pm \overline{N}_{n'}) \overline{N}_m \overline{N}_{m'}. \tag{120, 5}$$

Ferner wollen wir beim Gleichgewicht die mittlere Teilchenzahl in jedem der Zustände N_m nur als eine Funktion der Energie dieses Zustands ε_m ($\overline{N}_m = \overline{N}(\varepsilon_m)$) betrachten.

Auf Grund des Energiesatzes [vgl. (119, 4) und (119, 5)] haben wir

$$\varepsilon_m + \varepsilon_{m'} = \varepsilon_n + \varepsilon_{n'}. \tag{120, 6}$$

Aus (120, 5) erhalten wir

$$\frac{\overline{N}_m}{1 \pm \overline{N}_m} \cdot \frac{\overline{N}_{m'}}{1 \pm \overline{N}_m} = \frac{\overline{N}_n}{1 \pm \overline{N}_n} \cdot \frac{\overline{N}_{n'}}{1 \pm \overline{N}_{n'}} = C, \tag{120, 5'}$$

wo C eine gewisse Konstante ist, die (wegen der Voraussetzungen für N und auf Grund des Erhaltungsgesetzes (120, 6)) nur von der Summe $\varepsilon_m + \varepsilon_{m'}$ (oder $\varepsilon_n + \varepsilon_{n'} = \varepsilon_m + \varepsilon_{m'}$) abhängen kann. Daher ist

$$\frac{\overline{N}_m}{1 \pm \overline{N}_m} \cdot \frac{\overline{N}_{m'}}{1 \pm \overline{N}_{m'}} = C(\varepsilon_m + \varepsilon_{m'}). \tag{120, 5''}$$

---

[1]) Siehe Fußnote 2 auf S. 480.

[2]) Wir nennen (120, 4) eine „Annahme", da im Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit (120, 2) die wirklichen Werte der Besetzung der Niveaus $N_n, N_{n'}, N_m, N_{m'}$ verstanden werden, in (120, 4) aber die Mittelwerte $\overline{N}_n, \overline{N}_{n'}, \overline{N}_m, \overline{N}_{m'}$ stehen. Die Gleichheit von

$$\overline{(1 \pm N_m)(1 \pm N_{m'})(N_n N_{n'})} = (1 \pm \overline{N}_m)(1 \pm \overline{N}_{m'})(\overline{N}_n \overline{N}_{n'})$$

ist nicht offensichtlich und trifft nicht unter allen Bedingungen zu.

Setzen wir $\frac{\overline{N}_m}{1 \pm \overline{N}_m} = \varphi(\varepsilon_m)$, so können wir (120, 5″) folgende Form geben:

$$\varphi(\varepsilon_m)\,\varphi(\varepsilon_{m'}) = C(\varepsilon_m + \varepsilon_{m'}). \tag{120, 7}$$

Differenzieren wir diese Gleichung einmal nach ε_m und das andere Mal nach $\varepsilon_{m'}$ und dividieren wir die Resultate durcheinander, dann finden wir

$$\frac{\varphi'(\varepsilon_m)}{\varphi(\varepsilon_m)} = \frac{\varphi'(\varepsilon_{m'})}{\varphi(\varepsilon_{m'})} = -\frac{1}{\Theta}, \tag{120, 8}$$

wo Θ eine gewisse, nicht von ε abhängige Konstante ist. Integrieren wir jetzt (120, 8) über ε_m, so haben wir

$$\varphi(\varepsilon_m) = e^{-\frac{\varepsilon_m}{\Theta} + \alpha}, \tag{120, 9}$$

wo α eine Integrationskonstante ist. Daraus finden wir für den Mittelwert der Teilchen im Zustand mit der Energie ε_m

$$\overline{N}_m = \overline{N(\varepsilon_m)} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_m}{\Theta} - \alpha} \pm 1} \tag{120, 10}$$

(das Minuszeichen gilt für Bose-Teilchen, das Pluszeichen für Fermi-Teilchen). Bei großer Teilchenenergie ($\varepsilon \to \infty$) muß das Gesetz der Energieverteilungen mit dem klassischen Gesetz Boltzmanns

$$\overline{N}(\varepsilon_m) = \text{const} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} \tag{120, 11}$$

übereinstimmen, wo k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur sind. Gehen wir in (120, 10) zur Grenze $\varepsilon_m \to \infty$ über und setzen das Ergebnis (120, 11) gleich, dann finden wir $\Theta = kT$. Somit haben wir endgültig

$$\overline{N}_m = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_m}{kT} - \alpha} \mp 1}. \tag{120, 12}$$

Die Integrationskonstante α ergibt sich aus der Bedingung, daß die Zahl der Teilchen in allen Zuständen der Gesamtteilchenzahl des untersuchten Gases gleich ist:

$$\sum_m \overline{N}_m = N. \tag{120, 13}$$

Eine Teilchengesamtheit, die dem Verteilungsgesetz (120, 12) mit dem Pluszeichen folgt, heißt Fermi-Dirac-Gas, eine solche, für die das Minuszeichen gilt, Bose-Einstein-Gas. Das Gesetz (120, 12) ist ausdrücklich für diskrete Zustände gefaßt.

Wir führen nun die Zahl der Zustände in einem Energieintervall $d\varepsilon$ ein. Wir bezeichnen sie mit $V\varrho(\varepsilon)\,d\varepsilon$, wo V das Gesamtvolumen des Gases ist. Summieren wir (120, 12) über sämtliche Quantenzustände, deren Energie in

das Intervall ε, $\varepsilon + d\varepsilon$ fällt, so erhalten wir die mittlere Zahl der Gasteilchen, die eine Energie zwischen ε, $\varepsilon + d\varepsilon$ besitzen (Energieverteilungsgesetz):

$$F(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{V \varrho(\varepsilon)\, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{\Theta} - \alpha} \mp 1}.$$

Dividieren wir durch V, so erhalten wir diese Zahl für die Volumeinheit des Gases:

$$f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{\varrho(\varepsilon)\, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{\Theta} - \alpha} \mp 1}. \tag{120, 14}$$

An Stelle von (120, 13) müssen wir jetzt schreiben:

$$\int_0^\infty f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \int_0^\infty \frac{\varrho(\varepsilon)\, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{\Theta} - \alpha} \mp 1} = n, \tag{120, 15}$$

wo $n = \frac{N}{V}$ die Dichte der Teilchenzahl ist.[1])

Die Verteilung (120, 14) mit dem Pluszeichen heißt FERMI-DIRAC-Verteilung und die mit dem Minuszeichen BOSE-EINSTEIN-Verteilung. Die wesentlichste Eigenschaft der FERMI-DIRAC-Verteilung ist das Bestehen einer Nullpunktsenergie des Gases. Um sich davon zu überzeugen, setzen wir $\alpha = \frac{\varepsilon_0}{\Theta}$. Wir haben dann

$$\int_0^\infty \frac{\varrho(\varepsilon)\, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\Theta}} + 1} = n, \quad f(\varepsilon) = \frac{\varrho(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\Theta}} + 1}. \tag{120, 16}$$

Bei $\Theta \to 0$ (niedrigen Temperaturen) muß ε_0 größer als Null sein (wenn man die Energie ε von Null aus so rechnet, daß $\varepsilon > 0$ ist). Im anderen Fall wäre bei $\Theta \to 0$ auch $f(\varepsilon) \to 0$ im Widerspruch zur Gleichung (120, 16). Ferner sehen wir, daß bei $\Theta \to 0$ die Gleichungen $f(\varepsilon) = \varrho(\varepsilon)$ für $\varepsilon < \varepsilon_0$ und $f(\varepsilon) = 0$ für $\varepsilon > \varepsilon_0$ gelten. Beim absoluten Nullpunkt sind also alle Zustände im FERMI-DIRAC-Gas bis zu den Zuständen mit $\varepsilon = \varepsilon_0$ besetzt. Die anderen aber sind frei. Die Energie der Teilchen, die die Zustände von $\varepsilon = 0$ bis $\varepsilon = \varepsilon_0$ einnehmen, ist die *Nullpunktsenergie des Gases.* Eine eingehendere Untersuchung zeigt, daß eine solche Verteilung sich nur wenig mit der Temperatur ändert, solange die Temperatur so klein bleibt, daß $\Theta = kT \ll \varepsilon_0$. Offensichtlich ist ε_0 die *Maximalenergie des Teilchens im* FERMI-DIRAC-*Gas beim absoluten Temperaturnullpunkt.*

---

[1]) Offensichtlich kann $\varrho(\varepsilon)$ nicht vom Gasvolumen abhängen, da sonst auch die Verteilungsfunktion von ihm abhinge. Diese Unabhängigkeit von $\varrho(\varepsilon)$ von V trifft immer zu, wenn das Gasvolumen bedeutend größer als λ^3 ist, wo λ die Wellenlänge in der überwiegenden Zahl der besetzten Zustände bedeutet.

Wir haben die FERMI-DIRAC- und BOSE-EINSTEIN-Verteilungen abgeleitet, indem wir vom Stoßansatz (120, 4) ausgingen. Die gleichen Verteilungen können auch auf Grund der allgemeinen Annahmen der thermodynamischen Statistik (GIBBSsche Gesamtheit) ohne irgendwelche Voraussetzungen über die Kinetik der Vorgänge gefunden werden.[1]

Der Unterschied zwischen den auf der Quantenmechanik und den auf der klassischen Mechanik basierenden Berechnungen besteht in den verschiedenen Methoden, nach denen die mögliche Zahl der Zustände ausgezählt werden kann. In der Quantenmechanik wird ein Zustand durch eine gegebene symmetrische oder antisymmetrische Wellenfunktion Ψ charakterisiert. Die verschiedenen Permutationen der Teilchen in den einzelnen Zuständen schaffen keinen neuen Zustand (Ψ geht entweder in sich selbst über oder wechselt das Vorzeichen). Vom Standpunkt der klassischen Mechanik bedeutet eine jede solche Vertauschung einen neuen Zustand der Teilchen. Die auf einer solchen Zustandszählung fußende klassische Statistik stellt einen Sonderfall der Quantenstatistik dar, in der die Zahl der Zustände nach der Anzahl der verschiedenen Wellenfunktionen gezählt wird. (Es läßt sich beweisen, daß man die klassische Statistik aus der Quantenstatistik erhält, wenn die Teilchenzahl im Volumen der mittleren Wellenlänge λ^3 um vieles kleiner als Eins ist.) Im Quantenbereich unterscheidet man zwei Statistiken, die FERMI-DIRAC-Statistik (für Teilchen, die dem PAULIprinzip folgen, mit antisymmetrischen Ψ), und die BOSE-EINSTEIN-Statistik (symmetrische Ψ, BOSE-Teilchen). Natürlich unterscheiden sich diese beiden Statistiken nicht in ihren Grundvoraussetzungen.

Wir wollen die FERMI-DIRAC-Statistik auf die Elektronen der Metallleitung anwenden. Diese können genähert stets als freie Teilchen betrachtet werden.[2] Wir zählen die Zahl der Zustände $\varrho(\varepsilon)$ je Energieintervall ab. Im Metallvolumen $L^3 = V$ werden die Zustände freier Teilchen stehende Wellen sein. Es ist aber einfacher, laufende Wellen zu untersuchen, indem man das Metall als unendlich groß annimmt, wobei wir voraussetzen, daß sich in jedem Volumen $L^3 = V$ der Zustand vollständig wiederholt („Periodizitätsbedingung"). Eine solche Betrachtung ist berechtigt, wenn $L \gg \lambda$, wo λ die Wellenlänge der überwiegenden Zahl der besetzten Zustände ist. Die Wellenfunktionen werden ebene laufende Wellen der Form

$$\psi = \frac{e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}}{(2\pi L)^{\frac{3}{2}}} \tag{120, 17}$$

sein (normiert auf 1 in L^3), wobei k_x, k_y, k_z die Werte

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L} \tag{120, 18}$$

---

[1]) Siehe [38].

[2]) Die strenge Beweisführung für die Möglichkeit einer solchen Näherung und die Festlegung der Grenzen ihres Anwendungsbereichs sind bisher noch nicht erfolgt.

haben. Infolge dieser Wahl von k_x, k_y, k_z wiederholt sich der Zustand in den Volumina L^3. Wir numerieren hier den Zustand durch die Zahlen n_x, n_y, n_z. Diese drei Zahlen müssen wir jetzt unter dem einen Index m verstehen, der in (120, 12) stand.

Wir bilden nun die Summe $\Sigma\, \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z (\Delta n = \pm 1)$ über die Zustände, die in das Energieintervall ε, $\varepsilon + d\varepsilon$ fallen. Nach (120, 18) haben wir

$$\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$$

und folglich

$$\left.\begin{aligned} \sum_{\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon} \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z &= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon} \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \frac{V}{(2\pi)^3} \int\limits_{\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon} dk_x\, dk_y\, dk_z \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \iint\limits_{\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon} k^2 \frac{dk}{d\varepsilon}\, d\varepsilon\, d\Omega = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} k^2 \frac{dk}{d\varepsilon}\, d\varepsilon. \end{aligned}\right\} \quad (120, 19)$$

Berücksichtigen wir, daß für freie Teilchen $\varepsilon = \frac{h^2}{2\mu} k^2$ ist und daß jedem Wert $\mathfrak{k}$ zwei Zustände mit verschiedener Orientierung des Elektronspins entsprechen, so erhalten wir

$$V \varrho(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{8\pi V}{(2\pi h)^3} \frac{(2\mu)^{\frac{3}{2}}}{2} \varepsilon^{\frac{1}{2}}\, d\varepsilon. \quad (120, 20)$$

Setzen wir diesen Wert für $\varrho(\varepsilon)$ in (120, 14) ein, so finden wir das Energieverteilungsgesetz für die freien Elektronen:

$$f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{8\pi}{(2\pi h)^3} \frac{(2\mu)^{\frac{3}{2}}}{2} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}\, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\Theta}} + 1}. \quad (120, 21)$$

Wir wollen nun die Maximalenergie ε_0 für $\Theta = 0$ berechnen. Da bei $\Theta = 0$ $f(\varepsilon) = 0$ für $\varepsilon > \varepsilon_0$ gilt, erhalten wir aus (120, 16) und (120, 21)

$$n = \int\limits_0^{\varepsilon_0} f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{8\pi}{(2\pi h)^3} \frac{(2\mu)^{\frac{3}{2}}}{2} \int\limits_0^{\varepsilon_0} \varepsilon^{\frac{1}{2}}\, d\varepsilon = \frac{8\pi}{(2\pi h)^3} \frac{(2\mu)^{\frac{3}{2}}}{2} \frac{2}{3} \varepsilon_0^{\frac{3}{2}}. \quad (120, 22)$$

Daraus folgt

$$\varepsilon_0 = \frac{(2\pi h)^2}{2\mu} \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}. \quad (120, 23)$$

Die Größe der Maximalenergie ε_0 des Elektrons errechnet sich für Metalle ($n \approx 10^{22}\,\text{cm}^{-3}$) zu einigen eV. Von gleicher Größenordnung ist die mittlere Nullpunktsenergie der Elektronen $\bar{\varepsilon}\,(0)$. $\left(\text{Genau: } \bar{\varepsilon}\,(0) = \frac{3}{5} \cdot \varepsilon_0.\right)$ Nach der klassischen Theorie müßte die mittlere Energie der Elektronen bedeutend geringer sein $\left(\frac{3}{2}\text{kT}\right)$. Eine eingehendere Untersuchung zeigt, daß ε_0 nur sehr wenig von der Temperatur abhängt, solange diese bedeutend geringer als

$T_0 = \frac{\varepsilon_0}{k}$ ist. Diese Temperatur beträgt für das Elektronengas $\approx 10000^0$. Für Temperaturen $T \gg T_0$ läßt sich beweisen, daß die FERMI-DIRAC-Verteilung in die MAXWELL-Verteilung

$$f(\varepsilon)\,d\varepsilon = \text{const} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}\,\varepsilon^{\frac{1}{2}}\,d\varepsilon \qquad (120, 24)$$

übergeht. Die Temperatur T_0 heißt die *Entartungstemperatur des Gases.* Mit der Anwendung der FERMI-DIRACschen Statistik auf das Elektronengas wird die Überwindung zahlreicher prinzipieller Schwierigkeiten in der klassischen Elektronentheorie der Metalle ermöglicht. Sie bildet gegenwärtig den Ausgangspunkt der modernen Theorie.[1])

Als Beispiel einer BOSE-EINSTEIN-Verteilung untersuchen wir die schwarze Strahlung. Wir wollen die Lichtquanten (Photonen) als Teilchen betrachten. Das Verhältnis zwischen Energie ε und Wellenzahl k lautet für diese Teilchen $\varepsilon = h\,\omega = hck$, d. h. $\frac{d\varepsilon}{dk} = hc$. Da der Zustand eines Photons durch eine ebene Welle dargestellt wird, so ist die Zahl der Zustände pro Energieintervall gleich (120, 19). Dabei muß (120, 19) noch mit 2 multipliziert werden, da für jeden Wert $\mathfrak{k}$ zwei unabhängige Polarisationen möglich sind. Folglich erhalten wir aus (120, 19)

$$\varrho(\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{8\pi}{(2\pi)^3}\left(\frac{\varepsilon}{hc}\right)^2 \frac{1}{hc}\,d\varepsilon. \qquad (120, 25)$$

Daraus ergibt sich das Energieverteilungsgesetz der Photonen als

$$f(\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{8\pi}{(2\pi hc)^3}\,\frac{\varepsilon^2\,d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{\Theta}-\alpha} - 1}. \qquad (120, 26)$$

Die Gesamtzahl der Photonen ist unbestimmt ($=\infty$). Daher kann die Bedingung (120, 15) nicht für die Bestimmung von α angewandt werden. Die Energie wird in der Volumeneinheit im Intervall $d\varepsilon$ gleich $\varepsilon\varrho(\varepsilon)\,d\varepsilon$ sein. Die Strahlungsdichte $u(\omega)$ im Frequenzintervall $d\omega$ ist mit $\varepsilon = h\,\omega$ durch $u(\omega)\,d\omega = \varepsilon\varrho(\varepsilon)h\,d\omega$ gegeben, und wir erhalten

$$u(\omega) = \frac{h\,\omega^3}{\pi^2 c^3}\,\frac{1}{e^{\frac{h\omega}{\Theta}-\alpha} - 1}. \qquad (120, 26')$$

Bei $h\,\omega \ll \Theta$ muß das Verteilungsgesetz in das klassische RAYLEIGH-JEANSsche Gesetz übergehen (§ 6). Um dieses Gesetz zu erhalten, muß $\alpha = 0$ gesetzt werden. Dann ergibt sich

$$u(\omega) = \frac{h\,\omega^3}{\pi^2 c^3}\,\frac{1}{e^{\frac{h\omega}{\Theta}} - 1}, \qquad (120, 26'')$$

d. h. die PLANCKsche Formel.[2])

[1]) Die Literatur über die Quantentheorie der Metalle ist sehr umfangreich. Wir verweisen auf [22, 5, 47].

[2]) Bei Anwendung der GIBBSschen Methode läßt sich die Formel (120, 26) unmittelbar ableiten, ohne auf das klassische Gesetz von RAYLEIGH-JEANS zurückgreifen zu müssen (LEONTOWITSCH [38]).

XXI. Atome mit mehreren Elektronen

§ 121. Das Heliumatom

Das Heliumatom, das zweite Atom in der Reihe des periodischen Systems, ist das einfachste unter den Atomen mit mehreren Elektronen. Die Versuche, seine Eigenschaften durch die Methoden der klassischen Mechanik (unter Berücksichtigung der BOHRschen Quantenbedingungen) zu berechnen, ergab, daß die klassische Mechanik auf Atomsysteme mit zwei und mehr Elektronen nicht anwendbar ist. Man gelangte zur Annahme der Existenz irgendwelcher „nichtmechanischer Vorgänge". Die moderne Quantenmechanik kennt in der Problematik der Systeme mit mehreren Elektronen keine **grundsätzlichen** Schwierigkeiten (die Schwierigkeiten der wirklichen Berechnung sind jedoch recht erheblich).

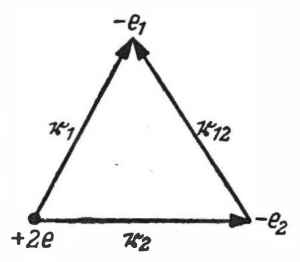


Abb. 78
Die Wechselwirkungen im Heliumatom

Wir werden zunächst die möglichen Zustände des Heliumatoms qualitativ analysieren, wobei wir uns auf die in den §§ 114–117 dargelegte allgemeine Theorie der Systeme aus gleichen Teilchen stützen. Vor allem wollen wir die Form des HAMILTONoperators $\boldsymbol{H}$ für die Elektronen des Heliumatoms bestimmen. Die Wechselwirkungen im Heliumatom können in zwei Gruppen unterteilt werden. Zur ersten gehört die stark überwiegende COULOMBsche Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronen, zur zweiten die dagegen schwachen magnetischen Wechselwirkungen, die durch die Wechselwirkung der Elektronenspins untereinander und mit der Bahnbewegung bedingt sind.[1])

Wir bezeichnen die Koordinaten der Elektronen mit $x_1, y_1, z_1\,(\mathfrak{r}_1)$ bzw. mit $x_2, y_2, z_2\,(\mathfrak{r}_2)$ und ihre Spins mit $\mathfrak{s}_1$ und $\mathfrak{s}_2$. Der Energieoperator der COULOMBschen Wechselwirkung lautet dann

$$\boldsymbol{U} = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}, \qquad (121, 1)$$

wo die beiden ersten Glieder die Wechselwirkungsenergie des ersten bzw. zweiten Elektrons mit dem Atomkern, der die Ladung $+\,2e$ besitzt, und das dritte Glied die COULOMBsche Wechselwirkung der Elektronen untereinander darstellen (Abb. 78).

[1]) In diese Gruppe gehören auch die durch die Abhängigkeit der Elektronenmasse von der Geschwindigkeit bedingten Korrekturen (vgl. § 65).

Den Operator der magnetischen Wechselwirkungen bezeichnen wir mit $\boldsymbol{W}$. Er wird von den Spins, den Lagen und den Geschwindigkeiten der Elektronen abhängen:

$$\boldsymbol{W} = \boldsymbol{W}(\mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, -ih\nabla_1, -ih\nabla_2). \quad (121, 2)$$

Berücksichtigen wir noch die kinetische Energie der beiden Elektronen, so können wir den vollständigen HAMILTONoperator der Elektronen des Heliumatoms in folgender Form schreiben:

$$\boldsymbol{H}(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2) = -\frac{h^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{h^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} + \boldsymbol{W}. \quad (121, 3)$$

Das letzte Glied ist, wie wir wissen (vgl. § 74), sehr klein und bedingt die Multiplettstruktur der Spektren. Da wir uns im folgenden auf die qualitative Analyse der Multiplettstruktur der Heliumniveaus beschränken, lassen wir dieses Glied ganz fort und gehen von dem HAMILTONoperator

$$\boldsymbol{H}(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = -\frac{h^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{h^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (121, 4)$$

aus. In dieser Näherung, bei Vernachlässigung der kleinen Wechselwirkungen der Spins, lassen sich die auf die Bewegung der Elektronenschwerpunkte und ihre Spins bezüglichen Variablen separieren. Wir wählen als Spinvariable die Spinprojektion auf eine bestimmte Richtung (z. B. die z-Achse) s_{z1} und s_{z2} und können nun (vgl. § 60) die vollständige Wellenfunktion für die beiden Elektronen des Heliumatoms schreiben:

$$\Psi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, s_{z1}, s_{z2}) = \Phi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) \cdot S(s_{z1}, s_{z2}), \quad (121, 5)$$

wo mit $S(s_{z1}, s_{z2})$ der von den Spins abhängige Teil der Wellenfunktion Ψ bezeichnet ist.

Der HAMILTONoperator $\boldsymbol{H}$ (121, 4) ist [ebenso wie der genaue (121, 3)] symmetrisch in bezug auf die beiden Elektronen infolge deren Identität. Es ist also im vorliegenden Fall die Behauptung der allgemeinen Theorie (§ 115) anwendbar, wonach die Wellenfunktion Ψ (121, 5) in bezug auf die Teilchen antisymmetrisch oder symmetrisch sein muß, je nachdem, ob die Teilchen dem PAULIprinzip folgen oder nicht.

Die Versuchserfahrung zeigt, daß die Elektronen dem PAULIprinzip folgen (es wurde gerade für Elektronen erstmalig konstatiert). Folglich muß die Wellenfunktion (121, 5) in bezug auf die Vertauschung der Elektronen antisymmetrisch sein, d. h.

$$\boldsymbol{P}_{12}\Psi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, s_{z1}, s_{z2}) = -\Psi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, s_{z1}, s_{z2}). \quad (121, 6)$$

Wir können den Vertauschungsoperator als Produkt zweier Vertauschungsoperatoren $\boldsymbol{P}'_{12}$ und $\boldsymbol{P}''_{12}$ darstellen, von denen der eine die Koordinaten der Elektronenschwerpunkte $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_2$ und der zweite die Elektronenspins s_{z1}

und s_{z2} vertauscht. Dann läßt sich (121, 6) mit Hilfe von (121, 5) wie folgt umformen[1]):

$$\boldsymbol{P}_{12}'\Phi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2,) \cdot \boldsymbol{P}_{12}'' S(s_{z1}, s_{z2}) = -\Phi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) \cdot S(s_{z1}, s_{z2}). \quad (121, 7)$$

Daraus erhalten wir zwei Möglichkeiten: Entweder ist

$$\boldsymbol{P}_{12}'\Phi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = +\Phi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) \quad (121, 8)$$

und dann

$$\boldsymbol{P}_{12}'' S(s_{z1}, s_{z2}) = -S(s_{z1}, s_{z2}), \quad (121, 9)$$

oder aber

$$\boldsymbol{P}_{12}'\Phi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = -\Phi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) \quad (121, 8')$$

und dann

$$\boldsymbol{P}_{12}'' S(s_{z1}, s_{z2}) = +S(s_{z1}, s_{z2}). \quad (121, 9')$$

Die erste Möglichkeit bedeutet, daß die Koordinatenfunktion symmetrisch und die Spinfunktion antisymmetrisch ist, die zweite drückt eine antisymmetrische Koordinaten- und symmetrische Spinfunktion aus. Wir erhalten somit zwei Klassen von Wellenfunktionen für die möglichen Zustände des Heliumatoms, nämlich

$$\Psi_{\mathrm{I}} = \Phi_s(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)\, S_a(s_{z1}, s_{z2}), \quad (121, 10)$$

$$\Psi_{\mathrm{II}} = \Phi_a(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)\, S_s(s_{z1}, s_{z2}), \quad (121, 10')$$

wo die Zeichen s und a die symmetrischen bzw. antisymmetrischen Funktionen kennzeichnen.

Wir wollen nun die Spinfunktionen S_a und S_s näher untersuchen. Da wir die Wechselwirkung der Spins vernachlässigen, können wir jede Funktion als Produkt der auf jedes einzelne Elektron bezogenen, im § 60 (60, 6) (60, 6′) behandelten Spinfunktionen schreiben, d. h. also

$$S(s_{z1}, s_{z2}) = S_{\alpha_1}(s_{z1})\, S_{\alpha_2}(s_{z2}), \quad (121, 11)$$

wo die Zeichen α_1 und α_2 anzeigen, ob der Spin mit oder entgegen der z-Achse gerichtet ist. Die Funktion (121, 11) ist aber weder symmetrisch noch antisymmetrisch betreffs des Elektronenspins. Doch lassen sich die symmetrischen Funktionen S_s und die antisymmetrischen S_a leicht aus den Funktionen (121, 11) bilden.

Wir untersuchen zunächst den Fall, in dem die Elektronenspins entgegengesetzt gerichtet sind. In diesem Fall bekommt die Wellenfunktion (121, 11) die Form

$$S'(s_{z1}, s_{z2}) = S_{+\frac{1}{2}}(s_{z1}) \cdot S_{-\frac{1}{2}}(s_{z2}). \quad (121, 12)$$

Möglich ist aber auch der andere Zustand, in dem der Spin des ersten Elektrons entgegen und der des zweiten in der Richtung der z-Achse verläuft:

$$S''(s_{z1}, s_{z2}) = S_{-\frac{1}{2}}(s_{z1})\, S_{+\frac{1}{2}}(s_{z2}). \quad (121, 12')$$

[1]) Die Behauptung (121, 6) gilt auch für Fälle, in denen die Wechselwirkung der Spins nicht vernachlässigt wird. Die folgenden Ausführungen stützen sich jedoch auf die Gültigkeit von (121, 5).

Beide Zustände entsprechen einem Gesamtspin gleich Null längs der z-Achse, und beide gehören der gleichen Energie E an. Daher kann auch eine beliebige Überlagerung dieser Zustände zur gleichen Energie gehören. Darunter haben wir als einzige antisymmetrische Funktion S_a

$$S_a(s_{z1}, s_{z2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{S_{+\frac{1}{2}}(s_{z1})\, S_{-\frac{1}{2}}(s_{z2}) - S_{-\frac{1}{2}}(s_{z1})\, S_{+\frac{1}{2}}(s_{z2})\right\}.^{1)} \quad (121,\ 13)$$

Wir haben damit die Form der antisymmetrischen Spinfunktion bestimmt. Sind die Spins parallel gerichtet, so sind antisymmetrische Zustände offensichtlich unmöglich. In diesem Fall sind u. a. die beiden folgenden Zustände des Elektronspins möglich:

$$S_s'(s_{z1}, s_{z2}) = S_{+\frac{1}{2}}(s_{z1})\, S_{+\frac{1}{2}}(s_{z2}), \quad (121,\ 14)$$

$$S_s''(s_{z1}, s_{z2}) = S_{-\frac{1}{2}}(s_{z1})\, S_{-\frac{1}{2}}(s_{z2}). \quad (121,\ 14')$$

Diese Zustände sind von vornherein hinsichtlich des Elektronenspins symmetrisch. Außerdem läßt sich aus den Funktionen (121, 12) und (121, 12′) eine weitere, hinsichtlich der Elektronenspins symmetrische Funktion bilden, nämlich

$$S_s'''(s_{z1}, s_{z2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{S_{+\frac{1}{2}}(s_{z1})\, S_{-\frac{1}{2}}(s_{z2}) + S_{-\frac{1}{2}}(s_{z1})\, S_{+\frac{1}{2}}(s_{z2})\right\}. \quad (121,\ 14'')$$

Wir haben somit insgesamt drei bezüglich des Spins symmetrische Funktionen: S_s', S_s'' und S_s'''. Die ersten beiden beziehen sich auf den Gesamtspin eins, wobei jedoch im Zustand S_s' der Spin in und im Zustand S_s'' entgegen der z-Richtung liegt. Weniger deutlich erscheint die Tatsache, daß auch der Zustand S_s''' sich auf den Gesamtspin eins bezieht, aber senkrecht zur z-Achse gerichtet ist.

Am einfachsten kann man sich davon wie folgt überzeugen: Wir wählen als Spinvariable die Spinkomponenten in z-Richtung. Handelt es sich nun um einen Zustand, in dem der Spin senkrecht zur z-Achse gerichtet ist, dann müssen diese Variablen s_{z1} und s_{z2} einen unbestimmten Wert $\pm \frac{h}{2}$ haben, d. h., der Zustand mit einem zur z-Achse senkrechten Spin muß sich in den Variablen s_{z1} und s_{z2} so ausdrücken, daß alle möglichen Werte von s_{z1} und s_{z2} dargestellt sind. (121, 14″) ist dann die einzig mögliche Beschreibung der

---

[1]) Der Faktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ ist aus Gründen der Normierung von S_a auf eins hinzugefügt. Die beiden Funktionen $S_{\pm\frac{1}{2}}(s_z)$ sind ja nach (60, 7) auf 1 normiert. Bilden wir das Produkt

$$S_a^*(s_{z1}, s_{z2})\, S_a(s_{z1}, s_{z2})$$

und summieren über die beiden Spins $s_{z1} = \pm \frac{h}{2}$, $s_{z2} = \pm \frac{h}{2}$, dann erhalten wir eins, wovon wir uns unter Zuhilfenahme von (60, 7) leicht überzeugen können.

Wellenfunktion dieses Zustands.[1]) Abb. 79 zeigt schematisch die Lage der Spins in den von uns gefundenen Zuständen.

Die in bezug auf die Koordinaten der Elektronenschwerpunkte symmetrischen Zustände Φ_s sind folglich solche mit einem Elektronen-Gesamtspin Null. Die hinsichtlich der Koordinatenschwerpunkte der Elektronen antisymmetrischen Funktionen Φ_a sind solche mit parallelen Elektronenspins (Gesamtspin eins). Entsprechend den drei Orientierungen des Gesamtspins sind drei solcher Zustände vorhanden. Die Niveaus des Heliumatoms zerfallen daher in zwei Klassen: in *Niveaus mit antiparallelen Spins* und *Niveaus mit parallelen Spins*.

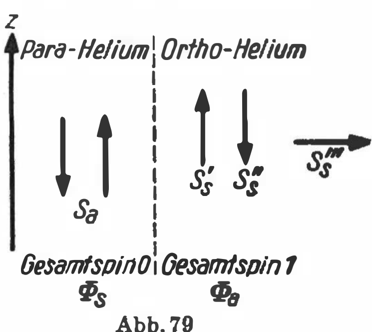


Abb. 79
Schema für die Addition der Spins zweier Elektronen. Das Schema bringt die im Text erwähnten Bezeichnungen der Wellenfunktionen der einzelnen Zustände

Berücksichtigen wir, daß die Energie des Quantenniveaus, wenn auch wenig, so immerhin doch von der Spinrichtung gegenüber der Bahnbewegung abhängt, dann erkennen wir, daß die Niveaus mit antiparallelen Spins *einfache Niveaus (Singuletts)* sind und die Niveaus mit parallelen Spins *in drei benachbarte Niveaus zerfallen*, entsprechend den drei möglichen Orientierungen des Gesamtspins in bezug auf das durch die Bahnbewegung geschaffene Magnetfeld. Diese Niveaus sind also *dreifach (Tripletts)*.[2])

Die bemerkenswerteste Eigenschaft dieser zwei Klassen der Zustände des Heliums liegt in dem Umstand, daß zwischen ihnen Quantenübergänge unmöglich (nahezu unmöglich) sind. Die Wechselwirkungen der Spins sind sehr klein. Wenn wir sie fortlassen, wird der HAMILTONoperator für die Elektronen des Heliumatoms selbst bei Einwirkung von äußeren Feldern (z. B. Lichtwelle) in bezug auf die Koordinaten der Elektronen symmetrisch sein, da ein äußeres Feld auf beide Elektronen in gleicher Weise einwirkt. Wir haben somit

$$H(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = H(\mathfrak{r}_2, \mathfrak{r}_1). \qquad (121, 15)$$

---

[1]) Die Behauptung, daß die Zustände S_s', S_s'' und S_s''' zum Spin eins (gleich Summe der Elektronenspins) gehören, läßt sich auch unmittelbar rechnerisch nachprüfen. Bezeichnen wir die durch die Matrizen (59, 12) definierten Operatoren der Elektronenspins mit $\mathfrak{s}_1$ und $\mathfrak{s}_2$, dann stellt sich der Operator des Gesamtspins durch die Matrix

$$\mathfrak{S}^2 = \mathfrak{s}_1^2 + \mathfrak{s}_2^2 + 2\mathfrak{s}_1\mathfrak{s}_2$$

dar. Die Eigenfunktion S des Operators $\mathfrak{S}^2$ muß der Gleichung

$$\mathfrak{S}^2 \cdot S = h^2 l_s(l_s + 1) \cdot S$$

genügen, wo l_s die den Gesamtspin bestimmende Zahl ist. Mit dieser Gleichung kann man sich davon überzeugen, daß l_s nur zwei Werte annehmen kann: $l_s = 0$ (antiparallele Spins) oder $l_s = 1$ (parallele Spins). Ferner kann man sich durch unmittelbares Einsetzen der Funktionen S_s', S_s'' und S_s''' in diese Gleichung davon überzeugen, daß diese Funktionen zu solchen mit $l_s = 1$ gehören. Den einfachen Beweis dieser Behauptung überlassen wir dem Leser.

[2]) Über die Berechnung der Größe dieser Aufspaltung vgl. [4], § 22.

Die Veränderung der Wellenfunktion $\Psi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, s_{z1}, s_{z2}, t)$ während der Zeit dt wird durch die SCHRÖDINGERgleichung angegeben, die wir in folgender Form schreiben:

$$d_t \Psi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, s_{z1}, s_{z2}\, t) = \frac{1}{ih} H(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)\, \Psi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, s_{z1}, s_{z2}, t)\, dt \qquad (121, 16)$$

(vgl. § 115). Ist $\Psi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, s_{z1}, s_{z2}, t)$ zu irgendeinem Zeitpunkt eine symmetrische Funktion der Elektronenkoordinaten $\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2$, dann wird auch der Zuwachs $d_t\Psi$ dieser Funktion gemäß (121, 16) und wegen (121, 15) symmetrisch sein. In gleicher Weise erhalten wir einen antisymmetrischen Zuwachs, wenn $\Psi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, s_{z1}, s_{z2}, t)$ antisymmetrisch ist. Ein bezüglich der Koordinaten symmetrischer Zustand bleibt also bei allen möglichen Änderungen symmetrisch. Das Analoge gilt für den antisymmetrischen Zustand, der antisymmetrisch bleibt. Übergänge aus Zuständen Ψ_{I} (121, 10) in solche Ψ_{II} (121, 10′) und umgekehrt sind daher unmöglich.

Wir bemerken dazu, daß man den Unterschied des soeben bewiesenen Satzes vom allgemeinen Satz des § 115 beachten muß. Die Funktionen Ψ_{I} und Ψ_{II} sind antisymmetrische Teilchenfunktionen. Daher sind vom Standpunkt des allgemeinen Satzes § 115 Übergänge zwischen den Zuständen Ψ_{I} und Ψ_{II} möglich. Wir bewiesen jetzt aber die Unmöglichkeit des Übergangs zwischen Ψ_{I} und Ψ_{II} unter der Bedingung, daß die Wechselwirkungen mit dem Spin vernachlässigt werden. Da diese Wechselwirkungen aber bestehen, sind auch Übergänge zwischen Ψ_{I} und Ψ_{II} in Wirklichkeit möglich, allerdings infolge der geringen Wechselwirkung mit dem Spin sehr wenig wahrscheinlich.

Zur Veranschaulichung schätzen wir die Einwirkung einer Lichtwelle ab. Die Energie der Wechselwirkung zwischen Lichtwelle und Elektronenladung ist der Größenordnung nach

$$W' = eEa,$$

wo a die Größe des Atoms, e die Elektronladung und E das elektrische Feld der Lichtwelle sind (ea ist das elektrische Moment des Atoms). Die Wechselwirkung zwischen Lichtwelle und magnetischem Moment des Elektrons ist der Größenordnung nach gleich dem Produkt aus dem magnetischen Moment $\frac{eh}{2\mu c}$ des Elektrons und dem Magnetfeld H der Welle:

$$W'' = \frac{eh}{2\mu c} H.$$

Da aber E und H in der Lichtwelle einander gleich sind, ist

$$\frac{W''}{W'} \approx \frac{h}{2\mu c a}.$$

$\frac{h}{a}$ ist der Größenordnung nach der Impuls des Elektrons im Atom und $\frac{h}{\mu a}$ seine Geschwindigkeit v. Somit gilt

$$\frac{W''}{W'} \approx \frac{v}{c}.$$

Dieser Bruch ist kleiner als $^1/_{100}$. Es ist daher sehr wenig wahrscheinlich, daß das Licht einen Übergang hervorrufen wird, bei dem sich die Spinrichtung des Elektrons ändert.[1])

Mit anderen Worten, es werden die Übergänge ohne Spinänderung überwiegen, d. h. Übergänge mit gleicher Symmetrie in den Elektronenkoordinaten. Gerade das behauptet der soeben bewiesene Satz.

Befindet sich also das Helium in einem Zustand mit parallelen Spins (antisymmetrischer Zustand bezüglich der Koordinaten), so ist es sehr wenig wahrscheinlich, daß sein Zustand in einen mit antiparallelen Spins (symmetrisch bezüglich der Koordinaten) übergehen wird und umgekehrt. Es ist also so, als ob zwei Sorten von Helium bestehen würden, eine mit parallelen und

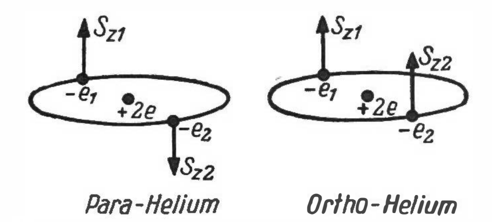


Abb.80. Die Anordnung der Spins im Ortho- und im Para-Helium

eine mit antiparallelen Spins. Die erste Sorte wird *Ortho-Helium*, die zweite *Para-Helium* genannt (s. das Schema Abb. 80). Um die eine Heliumsorte in die andere zu überführen, muß die Spinrichtung eines der Elektronen geändert werden. Infolge der Kleinheit des magnetischen Spinmoments ist diese Überführung nur sehr schwer durchzuführen. Man erkennt, daß der Zustand des Para-Heliums der energetisch niedrigere Zustand sein muß. Wir haben mehrfach darauf hingewiesen, daß der niedrigste Zustand durch eine Wellenfunktion ohne Knoten gekennzeichnet ist. Die antisymmetrische Funktion $\Phi_a(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)$ besitzt aber einen Knoten (die Knotenfläche bei $\mathfrak{r}_1 = \mathfrak{r}_2$). Denn es gilt

$$\Phi_a(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = -\Phi_a(\mathfrak{r}_2, \mathfrak{r}_1);$$

und wir erhalten bei

$$\mathfrak{r}_1 = \mathfrak{r}_2 = \mathfrak{r},$$

$$\Phi_a(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}) = -\Phi_a(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}),$$

d. h. $\Phi_a(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}) = 0$. Es muß daher die symmetrische Funktion $\Phi_s(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)$ die Funktion des niedrigeren Zustands sein. Das ist aber der hinsichtlich der Spins antisymmetrische Zustand, nämlich der Zustand des Para-Heliums. *Somit ist das Para-Helium der Grundzustand des Heliums.*

Wie aber erhält man Ortho-Helium? Bei Lichteinwirkung ergeben sich praktisch wieder angeregte Zustände mit antiparallelen Spins, also Para-

[1]) Ferner ist noch zu berücksichtigen, daß die Übergangswahrscheinlichkeit proportional dem Quadrat der Störungsenergie ist, das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten wird also gleich 10^{-4}.

Helium. Auf diesem Weg kommen wir also zu keinem Ergebnis. Anders ist es, wenn wir das Helium mit Elektronen beschießen. In diesem Fall haben wir es mit drei gleichen Teilchen zu tun: mit den beiden Elektronen des Heliums

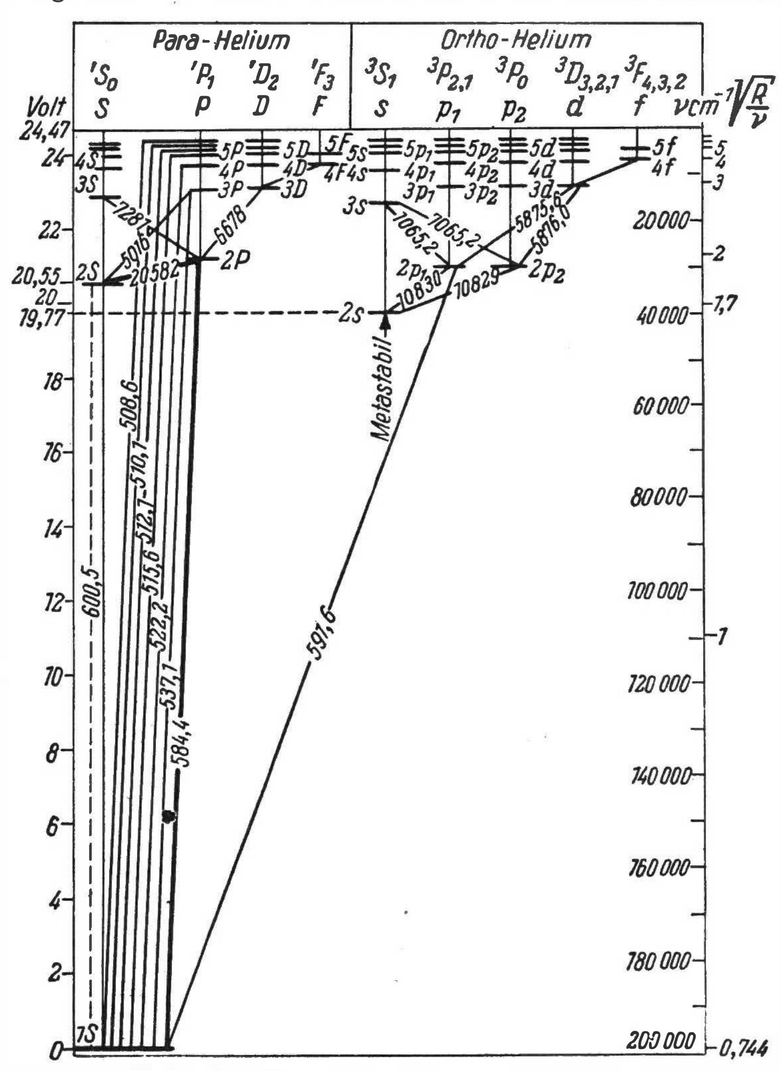


Abb. 81. Das Schema der Spektralterme des Heliums

und dem von außen heranfliegenden Elektron. Unsere Analyse der Zustände zweier gleicher Teilchen ist in diesem Fall nicht anwendbar. Physikalisch müssen wir erreichen, daß das einfallende Elektron die Stelle eines Atomelektrons einnehmen und das Atomelektron das Atom verlassen kann. Da im Bündel der einfallenden Elektronen solche mit verschiedenen Spin-

richtungen vorhanden sind, kann als Ergebnis eines solchen Austauschs ein Atom zu zwei Elektronen mit gleichgerichteten Spins gelangen: das Para-Helium wird sich in Ortho-Helium verwandeln.

Der Beweis für die Existenz zweier Heliumarten (genauer, zweier Klassen von Heliumzuständen) ermöglichte die vollständige Deutung der gesamten spektroskopischen Daten des Heliums und seines Verhaltens unter den verschiedenen Bedingungen. Abb. 81 zeigt das Niveauschema im Heliumatom. Im Para-Helium ist der Gesamtspin gleich Null. Es fehlt die Multiplettstruktur, es kommen nur Singulettlinien vor. Die entsprechenden Terme sind durch Buchstaben mit links oben angebrachten Zeichen (z. B. ^1S, ^1P) gekennzeichnet. Die Terme des Ortho-Heliums dagegen zerfallen in drei eng beieinanderliegende. Entsprechend dieser Aufspaltung der Niveaus bestehen die Spektrallinien des Ortho-Heliums aus drei benachbarten Linien (Tripletts). Die Terme des Ortho-Heliums werden durch das Zeichen 3 (d. h. Triplett) links oben gekennzeichnet, z. B. ^3S, ^3P. In Abb. 81 ist der Zustand $2\,^3S$ des Ortho-Heliums als *metastabil* vermerkt. Es handelt sich hier darum, daß dieser Zustand der niedrigste des Ortho-Heliums ist. Der Übergang in den niedrigeren Zustand ist ein Übergang in den Zustand $1\,^1S$ des Para-Heliums und mit Änderung der Spinrichtung verknüpft. Er ist wenig wahrscheinlich. Das in diesem Zustand befindliche Heliumatom wird sich, ungeachtet des Energievorrats von 19,77 eV, sehr lange in ihm befinden.

Damit beenden wir die qualitative Analyse der Atomzustände des Heliums und gehen zur genäherten quantitativen Theorie über.

§ 122. Die näherungsweise quantitative Theorie des Heliumatoms

Um die Energieniveaus des Heliumatoms zu berechnen, wenden wir eine Methode an, die zwar hinsichtlich der erreichbaren Genauigkeit nicht die beste ist, sich aber durch Einfachheit und Anschaulichkeit auszeichnet. Die SCHRÖDINGERgleichung für die Ermittlung der Energieniveaus des Heliumatoms und der Wellenfunktionen der stationären Zustände besitzt die Form

$$H(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, s_{z1}, s_{z2})\,\Psi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, s_{z1}, s_{z2}) = E\Psi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, s_{z1}, s_{z2}). \qquad (122,\,1)$$

Da wir die Spinwechselwirkungen vernachlässigen, läßt sich diese Gleichung unter Verwendung von (121, 5) durch $S(s_{z1}, s_{z2})$ kürzen. Wir erhalten dann

$$H(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)\,\Phi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = E\Phi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2), \qquad (122,\,2)$$

wobei der Operator der Gesamtenergie durch die Formel (121, 4) gegeben ist. Dieser Operator kann wie folgt geschrieben werden:

$$H(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = H_0(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) + W(\mathfrak{r}_{12}), \qquad (122,\,3)$$

wo

$$H_0(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = -\frac{h^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{h^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} = H_0(\mathfrak{r}_1) + H_0(\mathfrak{r}_2), \qquad (122,\,4)$$

$$W(\mathfrak{r}_{12}) = \frac{e^2}{r_{12}}. \qquad (122,\,5)$$

Der Operator $H_0(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)$ ist der Operator der Gesamtenergie der beiden Elektronen im Kernfeld ohne Wechselwirkung untereinander. $W(\mathfrak{r}_{12})$ ist die Wechselwirkungsenergie der Elektronen. Unsere Näherung wird darin bestehen, daß wir diese Wechselwirkungsenergie als kleine Korrektur betrachten und als nullte Näherung die Bewegung der Elektronen im Kernfeld ohne Berücksichtigung ihrer gegenseitigen Wechselwirkungen nehmen.[1])

Die Wellenfunktionen und Energieniveaus einer solchen Bewegung sind bekannt, denn wir haben hier die Bewegung in einem COULOMBfeld. Das erste Elektron möge sich im Zustand $\psi_n(\mathfrak{r}_1)$ mit der Energie E_n, das zweite im Zustand $\psi_m(\mathfrak{r}_2)$ mit der Energie E_m befinden. Dann können wir die zur Energie $E_n + E_m$ gehörende Funktion der nullten Näherung in folgender Weise schreiben:

$$\psi_1(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = \psi_n(\mathfrak{r}_1)\, \psi_m(\mathfrak{r}_2). \tag{122, 6}$$

Es gilt

$$\begin{aligned} H_0(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)\, \psi_1(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) &= H_0(\mathfrak{r}_1)\, \psi_n(\mathfrak{r}_1)\, \psi_m(\mathfrak{r}_2) + H_0(\mathfrak{r}_2)\, \psi_n(\mathfrak{r}_1)\, \psi_m(\mathfrak{r}_2) \\ &= E_n \psi_n(\mathfrak{r}_1)\, \psi_m(\mathfrak{r}_2) + E_m \psi_n(\mathfrak{r}_1)\, \psi_m(\mathfrak{r}_2), \end{aligned}$$

d. h.,

$$H_0(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)\, \psi_1(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = (E_n + E_m)\, \psi_1(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2). \tag{122, 7}$$

Zu der Energie E_n und E_m gehört aber offensichtlich noch ein zweiter Zustand, in dem das erste Elektron die Energie E_m und das zweite die Energie E_n besitzen. Die Wellenfunktion dieses Zustands ist

$$\psi_2(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = \psi_m(\mathfrak{r}_1)\, \psi_n(\mathfrak{r}_2). \tag{122, 6'}$$

Ähnlich wie wir (122, 7) fanden, finden wir, daß

$$H_0(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)\, \psi_2(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = (E_n + E_m)\, \psi_2(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2). \tag{122, 7'}$$

Dem Niveau $E_n + E_m$ des nichtgestörten Systems gehören also zwei Zustände ψ_1 und ψ_2 an, die sich durch die Vertauschung der Zustände des Elektrons (1) und (2) unterscheiden. Wir haben es mit einer Entartung zu tun. Diese Entartung wird als *Austauschentartung* bezeichnet. Nach der allgemeinen Störungstheorie (§ 68) muß die richtige Wellenfunktion der nullten Näherung die Überlagerung der entarteten Zustände sein[2]):

$$\Phi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = c_1 \psi_1(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) + c_2 \psi_2(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2). \tag{122, 8}$$

---

[1]) Letzten Endes stellt es sich heraus, daß die Wechselwirkungsenergie nicht sehr klein ist (die Näherung daher nicht besonders gut ist), aber immerhin beträgt sie nur etwa ein Drittel der Energiedifferenz der tiefsten Niveaus.

[2]) Streng genommen müßten wir die Wellenfunktion ψ_n durch drei Indizes (n, l, m) kennzeichnen, da zum Niveau E_n, wie wir wissen, insgesamt n^2 verschiedener Zustände gehören (Entartung im COULOMBfeld!). Bei der richtigen Berechnung der Heliumniveaus wählt man dementsprechend als Funktionen in nullter Näherung eine Superposition nicht nur der Zustände, die sich allein durch die Vertauschung der Elektronen unterscheiden (darauf haben wir uns beschränkt), sondern auch aller Zustände, die zu den Niveaus E_n und E_m gehören und sich durch die Drehimpulse und ihre Orientierungen unterscheiden. Wir führen jedoch die Berechnung so durch, als wären die Niveaus E_n nicht entartet. Das geschieht nur, um die Besonderheiten der Aufgabe hervorzuheben, die ausschließlich aus der Tatsache hervorgehen, daß wir es mit zwei gleichen Teilchen zu tun haben.

Die Amplituden c_1 und c_2 und die Energieniveaus E des gestörten Systems ergeben sich aus den Grundgleichungen der Störungstheorie. Da wir uns auf die Untersuchung einer zweifachen Austauschentartung beschränken (Funktionen ψ_1 und ψ_2), können wir unmittelbar die im § 69 dargelegte Theorie für die zweifache Entartung anwenden. Wir erhalten dann für die Bestimmung der Amplituden c_1 und c_2 die Gleichungen (69, 5), die in unserem Fall die Form

$$(E_{nm}^0 + W_{11} - E)\,c_1 + W_{12}c_2 = 0, \quad W_{21}c_1 + (E_{nm}^0 + W_{22} - E)\,c_2 = 0 \tag{122, 9}$$

haben, wo E_{nm}^0 die Energie der ungestörten Bewegung

$$E_{nm}^0 = E_n + E_m \tag{122, 10}$$

ist. (In den Ausdrücken des § 69 sind die Indizes n und m durch einen Buchstaben k bezeichnet.) Die Größen $W_{11}, W_{12}, W_{22}, W_{21}$ sind die Matrixelemente der Störungsenergie W [s. (69, 6)]. Da in (69, 6) die Integration über sämtliche Variablen vorgesehen ist, von denen die Wellenfunktionen abhängen, so erhalten in unserem Fall die Formeln (69, 6) folgende Form:

$$W_{11} = \int \psi_1^* W \psi_1 \, d\tau_1 \, d\tau_2, \tag{122, 11}$$

$$W_{12} = \int \psi_1^* W \psi_2 \, d\tau_1 \, d\tau_2, \tag{122, 11'}$$

wo $d\tau_1 = dx_1\,dy_1\,dz_1$, $d\tau_2 = dx_2\,dy_2\,dz_2$ und W die Störungsenergie (122, 5) sind.

Die Energieniveaus E des gestörten Systems ergeben sich aus der Säkulargleichung (69, 7), die wir hier übernehmen können:

$$\begin{vmatrix} W_{11} - \varepsilon & W_{12} \\ W_{21} & W_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \tag{122, 12}$$

wo in den jetzigen Bezeichnungen die Energiekorrektur

$$\varepsilon = E - E_{nm}^0 = E - (E_n + E_m) \tag{122, 13}$$

ist.

Bevor wir diese Gleichung lösen, wollen wir einige besondere Eigentümlichkeiten der Matrixelemente (122, 11) feststellen. Setzen wir in (122, 11) und (122, 11') an Stelle von ψ_1 und ψ_2 ihre Werte aus (122, 6) und W aus (122, 5) ein, so erhalten wir

$$W_{11} = e^2 \int \frac{|\psi_n(\mathfrak{r}_1)|^2 \, |\psi_m(\mathfrak{r}_2)|^2}{r_{12}} \, d\tau_1 \, d\tau_2 = W_{22}. \tag{122, 14}$$

Ferner ist leicht zu erkennen, daß W_{12} gleich W_{21} ist. Denn es ist

$$W_{12} = e^2 \int \frac{\psi_n^*(\mathfrak{r}_1)\,\psi_m(\mathfrak{r}_1)\,\psi_n(\mathfrak{r}_2)\,\psi_m^*(\mathfrak{r}_2)}{r_{12}} \, d\tau_1 \, d\tau_2 \tag{122, 15}$$

und andererseits

$$W_{21} = \int \psi_2^* \cdot W \psi_1 \cdot d\tau_1 \, d\tau_2 = e^2 \int \frac{\psi_m^*(\mathfrak{r}_1)\, \psi_n(\mathfrak{r}_1)\, \psi_n^*(\mathfrak{r}_2)\, \psi_m(\mathfrak{r}_2)}{r_{12}} \, d\tau_1 \, d\tau_2. \tag{122, 16}$$

Da die Integrationsvariablen $\mathfrak{r}_1(x_1, y_1, z_1)$ und $\mathfrak{r}_2(x_2, y_2, z_2)$ die gleichen Werte durchlaufen, können wir x_1, y_1, z_1 durch x_2, y_2, z_2 und umgekehrt ersetzen (das ist nur eine andere Benennung), und da $r_{12} = r_{21}$, stimmt W_{12} mit W_{21} überein. Folglich ist

$$W_{12} = W_{21} = W_{12}^* = W_{21}^*, \tag{122, 17}$$

d. h., die Größen W_{12} sind reell. Wir setzen

$$W_{11} = W_{22} = K, \quad W_{12} = W_{21} = A, \tag{122, 18}$$

wo K und A reelle Größen sind. Dann nimmt die Säkulargleichung (122, 12) folgende Form an:

$$\begin{vmatrix} K - \varepsilon & A \\ A & K - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \tag{122, 19}$$

woraus wir erhalten:

$$(K - \varepsilon)^2 = A^2, \quad \varepsilon = K \pm A. \tag{122, 20}$$

Die Gleichungen (122, 9) erhalten durch die neuen Bezeichnungen die Form

$$(K - \varepsilon)\, c_1 + A c_2 = 0, \quad (K - \varepsilon)\, c_2 + A c_1 = 0. \tag{122, 9'}$$

Setzen wir hier die erste Wurzel für ε aus (122, 20) ein, so finden wir $c_1 = c_2$. Beim Einsetzen der zweiten Wurzel für ε finden wir $c_1 = -c_2$. Folglich lautet die Lösung für (122, 8):

$$\Phi_s(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_2), \quad E_s = E_n + E_m + K + A, \tag{122, 21}$$

$$\Phi_a(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_2), \quad E_a = E_n + E_m + K - A \tag{122, 22}$$

(der Faktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ ist der Normierung wegen hinzugefügt).

Wir erhalten also wegen der Austauschentartung zwei Zustandsarten: symmetrische Φ_s und antisymmetrische Φ_a (wir erinnern daran, daß nach (122, 6) und (122, 6′) ψ_1 bei Vertauschung der Elektronenkoordinaten in ψ_2 übergeht). Die Existenz dieser beiden Zustandsarten stimmt mit der allgemeinen Theorie des § 115 überein. Wir wissen, daß die ersten Zustände die des Para-Heliums und die zweiten die des Ortho-Heliums sind. Die Formeln (122, 21) und (122, 22) sind somit die genäherten Ausdrücke für die Funktionen des Para- und Ortho-Heliums.

Wir haben bei der qualitativen Darlegung der Theorie des Heliumatoms darauf hingewiesen, daß der Normalzustand durch eine symmetrische Funktion (Para-Helium) beschrieben sein muß. Das gleiche Ergebnis enthalten

auch die Lösungen (122, 21) und (122, 22). Dem unteren Niveau E_1 gehört nur eine Wellenfunktion $\psi_{100}(\mathfrak{r}_1)$ an. Um daher den tiefsten Zustand des Heliumatoms zu bilden, besteht nur eine Möglichkeit, nämlich das zweite Elektron im gleichen Zustand unterzubringen (woraus sich, schon aus der elementaren Fassung des PAULIprinzips, ergibt, daß das zweite Elektron einen dem ersten entgegengesetzten Spin haben muß). Folglich ist im untersten Zustand $\psi_1 = \psi_2$ und $\Phi_a = 0$. Wir bekommen daher für den Grundzustand als einzige Lösung

$$\Phi_s(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = \psi_{100}(\mathfrak{r}_1)\, \psi_{100}(\mathfrak{r}_2), \tag{122, 23}$$

$$E = 2E_1 + K + A. \tag{122, 23'}$$

Der Energieunterschied zwischen dem Para- und Orthozustand ist nach (122, 21) und (122, 22) gleich $2A$. Das Niveausystem des Heliums zerfällt also in die zwei energetisch verschiedenen Systeme des Para- und des Ortho-Heliums. Jedem Niveau $E_n + E_m$ des Heliumatoms, das ohne Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung erhalten wurde, entsprechen bei Berücksichtigung dieser Wirkung zwei Niveaus, das Niveau des Para-Heliums $E_n + E_m + K + A$ und das Niveau des Ortho-Heliums $E_n + E_m + K - A$.

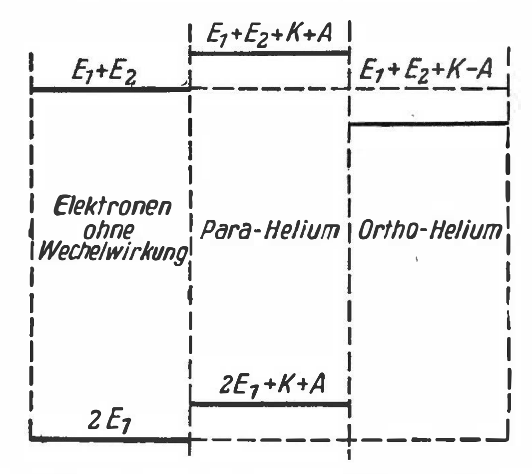


Abb. 82. Schema der Austauschaufspaltung der Heliumniveaus

Befindet sich z. B. das eine Elektron im unteren Zustand E_1, das zweite im nächsthöheren E_2 (Energie $E_1 + E_2$), dann erhalten wir unter Berücksichtigung des Elektronenaustauschs und ihrer Wechselwirkung zwei Niveaus:

$$E_1 + E_2 + K + A \quad \text{und} \quad E_1 + E_2 + K - A.$$

Diese Aufspaltung sowie das Niveau $2E_1 + K + A$ sind im Diagramm Abb. 82 wiedergegeben. Dieses Diagramm zeigt eine weniger vielgestaltige Aufspaltung als das vollständige spektroskopische Schema der Abb. 81. Das erklärt sich dadurch, daß wir (der Einfachheit halber) den Umstand vernach-

lässigten, daß die Niveaus des ungestörten Falls (z. B. E_2) entartet sind (mit Ausnahme des ersten Niveaus). Eine vollständigere Berechnung hätte gezeigt, daß die Niveauaufspaltung sich nicht nur aus der Austauschentartung, sondern auch aus der Aufhebung der „l"-Entartung ergibt. Letzteres geht schon daraus hervor, daß die „l"-Entartung nur im COULOMBfeld des Kerns existiert. Die Anwesenheit eines zweiten Elektrons muß sie unvermeidlich aufheben. Die Berücksichtigung dieser Aufhebung der „l"-Entartung ergibt ein reicheres Bild der Niveauaufspaltung, das mit dem Schema der Abb. 81 übereinstimmt.

Für die eingehende Behandlung verweisen wir auf die Fachliteratur[1]) und beschränken uns hier mit dem Hinweis auf den Sachverhalt in der theoretischen Berechnung der Heliumniveaus. Die Berechnungen des Heliums nach den oben dargelegten Methoden führen keineswegs zu einer idealen Übereinstimmung mit dem Versuch. Es unterscheidet sich die Korrektur um 10 bis 20 % von der, die sich aus den experimentellen Messungen ergibt. Gegenwärtig gibt es aber weitaus vollkommenere Berechnungsmethoden. HYLLERAAS hat (in achter Näherung) als Wert für das Grundniveau des Heliums (das Ionisierungspotential) $I = 198\,308 \text{ cm}^{-1}$ erhalten (wir führen die Energiegröße in reziproken Zentimetern an, wie das in der Spektroskopie gebräuchlich ist), während der experimentelle Wert des Ionisierungspotentials für Helium $I = 198298 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist erstaunlich, besonders, wenn man berücksichtigt, daß die Berechnung keinerlei willkürliche Konstanten enthält, die man den Versuchsergebnissen „anpassen" könnte.

Die Berechnung der angeregten Terme ist infolge der „l"-Entartung bedeutend komplizierter. Die dabei erzielte Genauigkeit ist erheblich geringer als die für den Grundterm angeführte.

§ 123. Die Austauschenergie

Wir untersuchen nun die Bedeutung der durch die COULOMBsche Wechselwirkung der Elektronen bedingten Korrektur $\varepsilon = K + A$. Dazu führen wir an Stelle der Wellenfunktionen ψ_n und ψ_m neue Größen ein:

$$\varrho_{nn}(\mathfrak{r}_1) = -e\,|\psi_n(\mathfrak{r}_1)|^2, \quad \varrho_{mm}(\mathfrak{r}_2) = -e\,|\psi_m(\mathfrak{r}_2)|^2, \tag{123, 1}$$

$$\varrho_{mn}(\mathfrak{r}_1) = -e\psi_m^*(\mathfrak{r}_1)\,\psi_n(\mathfrak{r}_1), \quad \varrho_{mn}^*(\mathfrak{r}_2) = -e\psi_m(\mathfrak{r}_2)\,\psi_n^*(\mathfrak{r}_2). \tag{123, 2}$$

Die beiden ersten haben einen einfachen physikalischen Sinn, und zwar bedeutet $\varrho_{nn}(\mathfrak{r}_1)$ die mittlere Dichte der elektrischen Ladung im Punkt $\mathfrak{r}_1$, die vom im Zustand $\psi_n(\mathfrak{r}_1)$ befindlichen Elektron erzeugt wird. Ähnlich bedeutet $\varrho_{mm}(\mathfrak{r}_2)$ die mittlere Dichte der elektrischen Ladung im Punkt $\mathfrak{r}_2$, die vom Elektron im Zustand $\psi_m(\mathfrak{r}_2)$ herrührt.

Die beiden letzten Größen $\varrho_{mn}(\mathfrak{r}_1)$ und $\varrho_{mn}(\mathfrak{r}_2)$ besitzen keinen so einfachen Sinn. Es sind Ladungsdichten, die dadurch bedingt sind, daß jedes der Elektronen sich teils im Zustand $\psi_n(\mathfrak{r}_1)$, teils im Zustand $\psi_m(\mathfrak{r}_2)$ befinden kann.

[1]) Siehe [4, §§ 11–24].

Wir werden sie als *Austauschdichten* bezeichnen. Diese Größen können komplex sein, daher ist die Bezeichnung „Ladungsdichte" hier nur von sehr formaler Bedeutung. Mit Hilfe der eingeführten Dichten kann die Größe K nach (122, 18) und (122, 14) folgendermaßen geschrieben werden:

$$K = \int \frac{\varrho_{nn}(\mathfrak{r}_1)\,\varrho_{mm}(\mathfrak{r}_2)}{r_{12}}\,d\tau_1 d\tau_2, \tag{123, 3}$$

und die Größe A nach (122, 18) und (122, 15)

$$A = \int \frac{\varrho_{mn}(\mathfrak{r}_1)\,\varrho^*_{mn}(\mathfrak{r}_2)}{r_{12}}\,d\tau_1 d\tau_2. \tag{123, 4}$$

Die Größe K besitzt eine einfache und anschauliche Bedeutung. Das Integral in (123, 3) ist die gegenseitige COULOMBsche Energie zweier Ladungen, von denen die eine mit der Dichte ϱ_{nn}, die andere mit der Dichte ϱ_{mm} im Raum verteilt ist. Anschaulich könnten wir diese Energie als Energie der COULOMBschen Wechselwirkung zweier Elektronen deuten, deren Ladungen im Raum verschmiert sind. Daher wird dieser Teil der Elektronenwechselwirkung als der (im engeren Sinn) COULOMBsche bezeichnet. Der andere Teil (A) läßt sich nicht anschaulich deuten. Formell kann die Größe A als die elektrostatische Energie zweier Ladungen betrachtet werden, die mit den Dichten ϱ_{mn} und ϱ^*_{mn} verteilt sind. Dieser Teil der Wechselwirkungsenergie der Elektronen wird als Austauschenergie bezeichnet. In diesem Sinne sagt man, daß die Wechselwirkungsenergie zweier Elektronen aus zwei Teilen besteht, der COULOMBschen K und der Austauschenergie A.

Wir müssen aber beachten, daß sowohl K wie A durch die COULOMBsche Wechselwirkung bedingt sind (bei $e = 0$ sind auch $K = 0$ und $A = 0$). Der Unterschied zwischen der COULOMBschen Energie (im engeren Sinne) und der Austauschenergie A beruht auf der genäherten Darstellung der Funktionen des Systems Φ_a und Φ_s in Form von $\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 \pm \psi_2)$. Trotzdem erweist sich diese Trennung der Wechselwirkungsenergie in einen COULOMB- und einen Austauschteil als sehr nützlich. Man ist daher berechtigt, sie vorzunehmen.

Nach der Störungstheorie ist die Korrektur ε für die Energie gleich der mittleren Störungsenergie im entsprechenden Zustand. Diese Behauptung ist an dem hier betrachteten Fall leicht zu prüfen. Als Störungsenergie tritt die COULOMBsche Energie der Elektronenwechselwirkung $\frac{e^2}{r_{12}}$ auf. Um den Mittelwert dieser Energie in einem bestimmten Zustand $\Phi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)$ zu berechnen, muß $\frac{e^2}{r_{12}}$ mit der Ortswahrscheinlichkeit des ersten Elektrons im Bereich $d\tau_1$ und des zweiten im Bereich $d\tau_2$, d.h. mit $|\Phi|^2 d\tau_1\, d\tau_2$ multipliziert und über den gesamten Konfigurationsraum der Elektronen integriert, d.h. das Integral

$$\overline{\frac{e^2}{r_{12}}} = \int \frac{e^2}{r_{12}}\,|\Phi|^2\, d\tau_1\, d\tau_2 \tag{123, 5}$$

berechnet werden. Setzen wir Φ_a bzw. Φ_s aus (122, 21) und (122, 22) an Stelle von Φ ein, so finden wir

$$\overline{\frac{e^2}{r_{12}}} = \frac{1}{2}\int \frac{e^2}{r_{12}} \{|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 \pm \psi_1\psi_2^* \pm \psi_1^*\psi_2\}\, d\tau_1\, d\tau_2, \qquad (123, 6)$$

was nach (122, 6) und (122, 6′) gleich

$$\overline{\frac{e^2}{r_{12}}} = K \pm A \qquad (123, 6')$$

ist; d. h., die Korrektur ε ist die *mittlere Energie der* COULOMB*schen Wechselwirkung der Elektronen im Zustand* Φ_s *oder* Φ_a.

Diese Berechnung gestattet uns einen tieferen Einblick in die Entstehung der Austauschenergie. Die Größe $|\psi_1|^2\, d\tau_1\, d\tau_2$ ist die Wahrscheinlichkeit, mit der sich das erste Elektron im Bereich $d\tau_1$ im Zustand n und das zweite im Bereich $d\tau_2$ im Zustand m befinden. Analog ist die Größe $|\psi_2|^2\, d\tau_1\, d\tau_2$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich das erste Elektron im Bereich $d\tau_1$ im Zustand m und das zweite im Bereich $d\tau_2$ im Zustand n befindet. Wären die Zustände ψ_1 und ψ_2 voneinander unabhängig, dann erhielten wir die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das erste Elektron in $d\tau_1$ und das zweite in $d\tau_2$ vorhanden sind, unabhängig davon, in welchen Zuständen sich die Elektronen befinden (indem wir ψ_1 und ψ_2 als gleichwahrscheinlich betrachten):

$$dP_{12} = \frac{1}{2}\{|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2\}\, d\tau_1\, d\tau_2. \qquad (123, 7)$$

In Wirklichkeit sind aber die Zustände ψ_1 und ψ_2 nicht voneinander unabhängig, und der tatsächlich eintretende Zustand ist

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 \pm \psi_2). \qquad (123, 8)$$

Die Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 befinden sich dabei in bestimmten Phasenbeziehungen, und wir erhalten im Ausdruck für die Ortswahrscheinlichkeit der Teilchen in den Bereichen $d\tau_1$ und $d\tau_2$ ein Interferenzglied,

$$dP_{12}' = |\Phi|^2 d\tau_1 d\tau_2 = dP_{12} \pm \frac{1}{2}(\psi_1\psi_2^* + \psi_1^*\psi_2)\, d\tau_1 d\tau_2, \qquad (123, 9)$$

das zur Existenz der Austauschenergie führt.

Wir erkennen, daß die Existenz einer Austauschenergie keineswegs nur speziell durch die COULOMBsche Wechselwirkung der Elektronen bedingt ist. Hätten wir eine beliebige andere Wechselwirkung $W(r_{12})$ unserer Teilchen angenommen, so hätten wir doch die mittlere Energie $\overline{W(r_{12})}$ in Gestalt von zwei Teilen erhalten: W als Energie im engeren Sinne, die wir durch die Einführung von $W(r_{12})$ an Stelle von $\frac{e^2}{r_{12}}$ in (123, 3) und der Austauschenergie A, die wir aus (123, 4) wiederum durch Ersetzen von $\frac{e^2}{r_{12}}$ durch $W(r_{12})$ be-

kommen hätten. Jede klassische Wechselwirkung $W(r_{12})$ zweier gleicher Teilchen führt somit auf eine Austauschenergie.

Die Austauschenergie besitzt keine Analoga in der klassischen Mechanik. Die Entdeckung ihrer Existenz ist eines der grundlegenden und neuen Ergebnisse der Quantentheorie.

Die Bezeichnung „Austauschenergie" wird klarer, wenn wir Zustände Φ untersuchen, bei denen die Verteilung der Teilchen über die Zustände n und m fixiert ist. Dazu nehmen wir die Zeitabhängigkeit der stationären Zustände Φ_a und Φ_s zu Hilfe und erhalten

$$\left.\begin{aligned} \Phi_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2)\, e^{-\frac{i}{h}(E^0 + K + A)t}, \\ \Phi_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2)\, e^{-\frac{i}{h}(E^0 + K - A)t}. \end{aligned}\right\} \qquad (123, 10)$$

Wir setzen

$$\omega_0 = \frac{E^0 + K}{h}, \quad \delta = \frac{A}{h} \qquad (123, 11)$$

und untersuchen an Stelle von Φ_s und Φ_a den Zustand, der ihre Überlagerung darstellt (das wird kein stationärer Zustand mehr sein):

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\Phi_s + \Phi_a\} = \frac{1}{2} e^{-i\omega_0 t}\{\psi_1(e^{-i\delta t} + e^{i\delta t}) + \psi_2(e^{-i\delta t} - e^{i\delta t})\} \qquad (123, 12)$$

oder

$$\Phi = c_1(t)\,\psi_1 + c_2(t)\,\psi_2, \qquad (123, 13)$$

wo

$$c_1(t) = e^{-i\omega_0 t}\cos\delta t, \quad c_2(t) = i e^{-i\omega_0 t}\sin\delta t. \qquad (123, 14)$$

Der statistischen Bedeutung der Amplituden c_1 und c_2 entsprechend ist die Größe $|c_1|^2$ wiederum die Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand ψ_1 (d. h. das erste Elektron im Zustand n und das zweite im Zustand m) zu finden, und $|c_2|^2$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich das System im Zustand ψ_2 befindet (mit dem ersten Elektron in m und dem zweiten in n). Wir haben also

$$|c_1(t)|^2 = \cos^2\delta t, \quad |c_2(t)|^2 = \sin^2\delta t. \qquad (123, 15)$$

Der von uns daraus entnommene Zustand Φ (123, 12) ist so, daß bei $t = 0$ das erste Elektron sich im Zustand ψ_n, das zweite im Zustand ψ_m befindet. Nach Ablauf einer Zeit $\tau = \frac{\pi}{2\delta}$ erhalten wir $|c_1|^2 = 0$, $|c_2|^2 = 1$, d.h., das erste Elektron geht in den Zustand ψ_m, das zweite in den Zustand ψ_n über, es erfolgt ein Austausch der Zustände. Auf Grund von (123, 11) sehen wir, daß diese Austauschzeit durch die Austauschenergie ausgedrückt werden kann. Und zwar erhalten wir

$$\tau = \frac{\pi h}{2A}. \qquad (123, 16)$$

Daraus folgt das wichtige Ergebnis: *Die Zeit des Zustandsaustauschs ist umgekehrt proportional der Austauschenergie.*

Es ist interessant, jene Bedingungen zu betrachten, unter denen die Austauschenergie so klein und die Austauschzeit so groß werden, daß der Austausch völlig vernachlässigt werden darf. Die Austauschenergie hängt von der Dichte $\varrho_{mn}(\mathfrak{r}) = \psi_m^*(\mathfrak{r})\,\psi_n(\mathfrak{r})$ ab, sie hängt folglich davon ab, inwieweit sich die Zustandsfunktionen ψ_m und ψ_n überdecken. Ist $\psi_m = 0$ dort, wo $\psi_n \neq 0$ ist, oder $\psi_m \neq 0$ dort, wo $\psi_n = 0$, dann ist $\varrho_{mn} = 0$, und die Austauschenergie fehlt vollständig. Dieser Grenzfall ist jedoch eine Idealisierung. Trotzdem können wir aus ihm einen wichtigen Schluß ziehen: Sind die Zustände ψ_m und ψ_n so, daß $|\psi_m|^2$ und $|\psi_n|^2$ in verschiedenen Raumteilen konzentriert sind, dann ist die Austauschenergie klein (nähert sich Null).

Nehmen wir jetzt an, die Zustände ψ_n wären Zustände eines Elektrons im Atom, wobei wir aber die Energien E_n und E_m als sehr verschieden annehmen: $E_m \gg E_n$. Dann ist die Funktion ψ_n in einem sehr nahe am Kern gelegenen Bereich konzentriert, während ψ_m sich sehr weit vom Kern entfernt ausbreitet. Da beide Funktionen auf eins normiert sind, bedeutet das, daß ψ_m dort klein ist, wo ψ_n merklich groß ist. Die Dichte ϱ_{mn} ist folglich ebenfalls klein. Damit ist aber die Austauschenergie klein. Der Austausch kann vernachlässigt werden, wenn es sich um den Austausch von Zuständen handelt, die in verschiedenen Raumbereichen konzentriert sind, oder um solche, die sich in ihrer Energie stark unterscheiden.

Diese letztgenannte Tatsache erlaubt z.B. in vielen Fällen, den Austausch des Leuchtelektrons mit den Elektronen der inneren Schalen fortzulassen.

§ 124. Die Quantenmechanik des Atoms und MENDELEJEWS periodisches System der Elemente

Das von MENDELEJEW entdeckte periodische System schließt in sich eines der wichtigsten Naturgesetze ein. Es stellt nicht nur die Grundlage der Chemie, sondern auch die Grundlage der ganzen modernen Atom- und Kernphysik dar.

Die Theorie dieses Gesetzes ist bei weitem noch nicht abgeschlossen. Die Lösung des Problems von der Struktur der Atomkerne befindet sich erst im Anfangsstadium. Dabei bestimmt gerade der Atomkern die Struktur der Elektronenhülle und damit die chemischen und physikalischen Eigenschaften des ganzen Atoms. Betrachtet man dann die Bestimmungsstücke der Atomkerne als durch das Experiment gegeben, so kann man mittels der Quantenmechanik die Periodizität in der Struktur der Elektronenschalen verstehen. Man geht dabei von der Theorie der Bewegung eines Systems von Elektronen im elektrischen Kernfeld aus. Wir können uns also zur Klärung der Natur der Periodizität auf die Berechnung der Elektronenbewegung im Atom beschränken, wobei wir von der gegebenen Masse und Ladung des Kerns ausgehen. Infolge der großen Zahl der Elektronen in den Atomen bietet die so gestellte Aufgabe immerhin noch erhebliche mathematische Schwierigkeiten. Wir erinnern daran, daß in der klassischen Mechanik selbst das Dreikörper-

problem bis heute keine allgemeine und vollständige Lösung gefunden hat. Allerdings ist die Lage in der Atommechanik günstiger. Viele praktisch wichtige Ergebnisse lassen sich mit Hilfe genäherter Methoden gewinnen. Die Ursache für diese Vereinfachung liegt in der Diskretheit der Elektronenzustände in den Atomen. Dadurch gelingt es, auf Grund des PAULIprinzips und der Theorie der Elektronenbewegung im Zentralfeld, wesentliche Ergebnisse in der Erkenntnis der Elektronenverteilung in den Atomen und damit zugleich der Periodizität der chemischen Eigenschaften der Elemente zu gewinnen.

Von grundlegender Bedeutung ist dabei der Begriff der *Ordnungszahl* Z (Atomnummer) des Elements in der MENDELEJEWschen Tabelle. Dieser Begriff wurde bereits von MENDELEJEW selbst eingeführt, der an vielen Stellen seiner Tabelle vom ursprünglichen Prinzip – der Ordnung der Elemente nach steigendem Atomgewicht – abging und der Periodizität der chemischen Eigenschaften die größere Bedeutung zuschrieb. Die späteren klassischen Forschungen RUTHERFORDS und MOSELEYS zeigten, daß die Atomnummer einen tiefen physikalischen Sinn besitzt. Die Elementnummer Z ist gleich der Kernladung, gemessen in Einheiten der Elementarladung $(+e)$. Gleichzeitig ist diese Nummer für ein neutrales Atom gleich der Anzahl der Elektronen in seiner Elektronenhülle. Kennen wir also die Elementnummer Z, so kennen wir auch die für die Atommechanik wichtigsten Daten, die Kernladung und die Zahl der Elektronen im Atom. Wie jetzt gut bekannt ist, bauen sich die Atomkerne aus ungeladenen Teilchen, den Neutronen (Ladung 0, die Masse, bezogen auf Sauerstoff gleich 16, beträgt 1,00845) und den Protonen (Ladung $+e$, Masse $= 1{,}00807$) auf. Nach dem oben Gesagten muß die Zahl der Protonen im Kern gleich Z sein. Atome mit gleicher Protonenanzahl, die sich durch die Zahl der Neutronen unterscheiden, besitzen die gleiche Nummer Z, aber verschiedenes Atomgewicht A. Solche Atome werden *Isotope* genannt. Die chemischen Eigenschaften hängen von der Zahl der Elektronen im neutralen Atom ab, d.h. von Z, die Isotopen sind daher chemisch gleichwertig.[1]) Sämtliche Isotope, die zu einem und demselben Z gehören, stellen das gleiche chemische Element dar. Es stellt sich heraus, daß das Atomgewicht $A \approx 2Z$ ist, so daß die Zahl der Protonen und Neutronen in den Kernen ungefähr einander gleich ist. Durch diesen Umstand führt die Anordnung der Atome nach steigendem Atomgewicht (mit wenigen Ausnahmen) zur gleichen Anordnung wie die nach der Kernladung $+eZ$.

Um sich in der Verteilung der Elektronen in den Elementen zurechtzufinden, wollen wir uns vorstellen, daß jedes folgende Element aus dem vorhergehenden durch Hinzufügen eines Protons (und der entsprechenden Zahl von Neutronen) zum Kern und dementsprechend durch Hinzutreten eines Elektrons in die Elektronenhülle des Atoms gebildet wird. Ferner werden wir im

[1]) Es ist hier von den Valenzeigenschaften die Rede. In der Reaktionskinetik ist nicht nur die Elektronenzahl, sondern auch die Atommasse von Bedeutung. Man kann daher nicht sagen, daß die Isotope vom chemischen Standpunkt aus völlig identisch wären. Jedoch sind die infolge der Isotopie auftretenden Unterschiede äußerst gering, wenn man vom Wasserstoff absieht, für den die entsprechenden Massen sehr verschieden sind (1, 2, 3).

allgemeinen die Wechselwirkung der Elektronen vernachlässigen, aber, wo nötig, die entsprechenden Korrekturen für diese Wechselwirkung einfügen.[1])

Das Neutron kann als nulltes Element des periodischen Systems ($Z = 0$) betrachtet werden. Es bildet die Nullperiode. Das erste Element ist der Wasserstoff ($Z = 1$). Der Wasserstoffkern besteht aus einem Proton.[2])

Der Grundzustand des einzigen Elektrons im Wasserstoffatom ist durch die Quantenzahlen $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$, $m_s = \pm \frac{1}{2}$ gekennzeichnet. Die entsprechende Wellenfunktion ist dann $\psi_{n l m m_s}(q)$, wo durch q die Koordinaten des Elektronenschwerpunkts und die Spinkoordinaten bezeichnet sind.

Vergrößern wir die Kernladung um $+e$, so erhalten wir den Heliumkern. Im Zustand $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$ läßt sich ein zweites Elektron unterbringen, wenn sein Spin dem des ersten Elektrons entgegengerichtet ist $\left(\text{für das eine } m_s = +\frac{1}{2}, \text{ für das andere } m_s = -\frac{1}{2}\right)$. Genauer gesagt, wir müssen aus den Funktionen $\psi_{1,0,0,+\frac{1}{2}}(q_1)$ und $\psi_{1,0,0,-\frac{1}{2}}(q_2)$ eine antisymmetrische Wellenfunktion bilden, wie das im § 117 geschah. Die beiden Heliumelektronen nehmen alle Zustände ein, die zu $n = 1$ gehören. Diese Gruppe von Zuständen $\left(n = 1,\ l = 0,\ m = 0,\ m_s = \pm \frac{1}{2}\right)$ wird die *K-Schale* genannt (röntgenspektroskopische Bezeichnung der Terme). Die K-Schale ist somit voll besetzt und damit die erste Periode des periodischen Systems abgeschlossen, die nur aus zwei Elementen, Wasserstoff und Helium, besteht.

Vergrößern wir die Kernladung um ein weiteres $+e$ und fügen ein Elektron hinzu, so gelangen wir zum Lithium. Dabei muß die genäherte Wellenfunktion eine antisymmetrische Kombination aus

$$\psi_{n_1 l_1 m_1 m_{s1}}(q_1) \cdot \psi_{n_2 l_2 m_2 m_{s2}}(q_2) \cdot \psi_{n_3 l_3 m_3 m_{s3}}(q_3)$$

sein, die zu der geringsten Energie gehört (dem Grundzustand des Lithium). Setzen wir diese Betrachtung fort, so können wir sagen, daß in unserer Näherung die Wellenfunktion eines Atoms mit mehreren Elektronen (der Nummer Z) eine antisymmetrische Kombination aus Funktionen $\psi_{n_k l_k m_k m_{sk}}(q_k)$ sein wird, von denen jede die Bewegung eines Elektrons im COULOMBkernfeld mit der Ladung $+eZ$ beschreibt. Nach (117, 6') können wir diese Funktion wie folgt schreiben:

$$\Phi(q_1, q_2, \ldots, q_z) = \sum (\pm 1)\, P \psi_{n_1 l_1 m_1 m_{s1}}(q_1) \ldots \psi_{n_z l_z m_z m_{sz}}(q_z). \quad (124, 1)$$

Diese Funktion ist gleich Null, wenn die Zahlen n, l, m, m_s für zwei Atome zusammenfallen (PAULIprinzip). Da uns der Grundzustand des Atoms inter-

[1]) Dieser Weg der Deutung des periodischen Systems auf Grund der Atommechanik wurde erstmals von BOHR gewiesen [7].

[2]) Außerdem gibt es Wasserstoffisotope, die unter natürlichen Bedingungen nur in unbedeutenden Mengen vorkommen, und zwar $Z = 1$, $A = 2$ (Deuterium) und $Z = 1$, $A = 3$. Das erste läßt sich bereits in recht erheblichen Mengen gewinnen („schweres Wasser").

essiert, müssen wir die Zahlen $n_1, l_1, \ldots, n_z, l_z$ so wählen, daß die Energie des ganzen Elektronensystems

$$E = \sum_{k=1}^{Z} E_{n_k l_k} \tag{124, 2}$$

ein Minimum darstellt. Verstehen wir unter den Funktionen $\psi_{n_k l_k m_k m_{sk}}$ die Wellenfunktionen für die Bewegung im COULOMBfeld des Kerns (unter Vernachlässigung der Wechselwirkung der Elektronen untereinander), dann hängt die Energie der einzelnen Zustände E_{nl} nur von n ab. In Wirklichkeit besteht eine Abhängigkeit für E_{nl} auch von l, da die Elektronen sich nicht nur im Kernfeld, sondern auch im Feld der anderen Elektronen bewegen. Diese Abhängigkeit ist gering, aber immerhin kann es sich bei hinreichend großen n erweisen, daß Zustände mit großem n und kleinem l eine geringere Energie als solche mit kleinem n, aber größerem l besitzen. Dieser Fall tritt zum erstenmal beim Kalium ein.

Für Li besitzt die genäherte Wellenfunktion die Form (124, 1) bei $Z = 3$. Da die K-Schale bereits voll ist, muß das dritte Elektron im Zustand $n = 2$, $l = 0$, $m = 0$, $m_s = \pm \frac{1}{2}$ untergebracht werden. Die Gruppe der Zustände mit $n = 2$ heißt die *L-Schale*. Beim Li wird also mit der Besetzung der L-Schale begonnen. Insgesamt enthält die L-Schale $2n^2 = 2 \cdot 2^2 = 8$ Zustände. Zwei von ihnen gehören dem s-Term $\left(l = 0,\ m = 0,\ m_s = \pm \frac{1}{2}\right)$ an und sechs dem p-Term $\left(l = 1,\ m = 0, \pm 1,\ m_s = \pm \frac{1}{2}\right)$.

Vergrößern wir weiter die Kernladung und fügen die entsprechenden Elektronen hinzu, so gelangen wir vom Li zum Be, vom Be zum B usw. über C, N, O, F zum Ne. Im Neon sind sämtliche acht Plätze der L-Schale besetzt. Wir erhalten wieder ein Edelgas und schließen damit die zweite Periode des periodischen Systems. Weitere Elektronen können nur im Zustand mit $n = 3$ untergebracht werden. Das ist die sogenannte *M-Schale*. Die M-Schale besitzt insgesamt $2 \cdot 3^2 = 18$ Zustände ($l = 0$, $l = 1$, $l = 2$). Die Gruppe der Zustände mit $l = 0$ und $l = 1$ ist analog der L-Schale und wird zwischen Na bis Ar aufgefüllt. Wir erhalten die dritte Periode des periodischen Systems. Erhöhen wir die Ladung des Ar um $+e$ und fügen ein Elektron hinzu, dann erhalten wir das Kalium. Hätten wir das Kaliumelektron in der M-Schale untergebracht, wäre der Zustand dieses Elektrons durch $l = 2$ gekennzeichnet gewesen (d-Term). Aber das Kaliumatom ist sowohl in optischer wie in chemischer Beziehung ähnlich den Atomen Li und Na, die das äußere Valenzelektron im s-Term besitzen. Daher müssen wir das Kaliumelektron im Zustand $n = 4$, $l = 0$ unterbringen und eine neue Schale (die N-Schale) beginnen, ohne die M-Schale abgeschlossen zu haben. Das bedeutet, daß der Zustand $n = 4$, $l = 0$ eine geringere Energie E_{40} besitzt als der Zustand $n = 3, l = 2$ (E_{32}). Das ist möglich, wenn man die Wechselwirkung der Elektronen mitberücksichtigt. Wir erhalten somit im Kalium eine dem Na analoge Elektronenverteilung (s. Tabelle).

Die Elektronenverteilung in den Atomen

Element		K	L		M			N		Grundterm	Ionisationspotential in eV
		1,0 1*s*	2,0 2*s*	2,1 2*p*	3,0 3*s*	3,1 3*p*	3,2 3*d*	4,0 4*s*	4,1 4*p*		
H	1	1	—	—	—	—	—	—	—	$^2S^1/_2$	13,539
He	2	2	—	—	—	—	—	—	—	$^1S_0$	24,45
Li	3	2	1	—	—	—	—	—	—	$^2S^1/_2$	5,37
Be	4	2	2	—	—	—	—	—	—	$^1S_0$	9,48
B	5	2	2	1	—	—	—	—	—	$^2P^1/_2$	8,4
C	6	2	2	2	—	—	—	—	—	$^3P_0$	11,217
N	7	2	2	3	—	—	—	—	—	$^4S^3/_2$	14,47
O	8	2	2	4	—	—	—	—	—	$^3P_2$	13,56
F	9	2	2	5	—	—	—	—	—	$^2P^3/_2$	18,6
Ne	10	2	2	6	—	—	—	—	—	$^1S_0$	21,5
Na	11	Neonkonfiguration			1	—	—	—	—	$^2S^1/_2$	5,12
Mg	12				2	—	—	—	—	$^1S_0$	7,61
Al	13				2	1	—	—	—	$^2P^1/_2$	5,96
Si	14				2	2	—	—	—	$^3P_0$	7,39
P	15				2	3	—	—	—	$^4S^3/_2$	10,3
S	16				2	4	—	—	—	$^3P_2$	10,31
Cl	17				2	5	—	—	—	$^2P^3/_2$	12,96
Ar	18				2	6	—	—	—	$^1S_0$	15,69
K	19	Argonkonfiguration					—	1	—	$^2S^1/_2$	4,32
Ca	20						—	2	—	$^1S_0$	6,09
Sc	21						1	2	—	$^2D^3/_2$	6,57
Ti	22						2	2	—	$^3F_2$	6,80
V	23						3	2	—	$^4F^3/_2$	6,76
Cr	24						5	1	—	$^7F_3$	6,74
Mn	25						5	2	—	$^6S^5/_2$	7,40
Fe	26						6	2	—	$^5D_4$	7,83
Co	27						7	2	—	$^4F^9/_2$	7,81
Ni	28						8	2	—	$^3F_4$	7,606
Cu	29						10	1	—	$^2S^1/_2$	7,69
Zn	30						10	2	—	$^1S_0$	9,35
Ga	31						10	2	1	$^2P^1/_2$	5,97
Ge	32						10	2	2	$^3P_0$	7,85
As	33						10	2	3	$^4S^3/_2$	9,4
Se	34						10	2	4	$^3P_2$	
Br	35						10	2	5	$^2P^3/_2$	11,80
Kr	36						10	2	6	$^1S_0$	13,940

1. Fortsetzung

Element		Konfiguration der inneren Schalen	N 4,2 4 *d*	N 4,3 4 *f*	O 5,0 5 *s*	O 5,1 5 *p*	O 5,2 5 *d*	P 6,0 6 *s*	Grundterm	Ionisationspotential in eV
Rb	37	Kryptonkonfiguration	—	—	1	—	—	—	${}^2S^1/_2$	4,16
Sr	38		—	—	2	—	—	—	${}^1S_0$	5,67
Y	39		1	—	2	—	—	—	${}^2D^3/_2$	6,5
Zr	40		2	—	2	—	—	—	${}^3F_2$	
Nb	41		4	—	1	—	—	—	${}^6D^1/_2$	
Mo	42		5	—	1	—	—	—	${}^7S_3$	7,35
Tc	43		6	—	1	—	—	—	${}^6S^5/_2$	
Ru	44		7	—	1	—	—	—	${}^5F_5$	7,7
Rh	45		8	—	1	—	—	—	${}^4F^9/_2$	7,7
Pd	46		10	—	—	—	—	—	${}^1S_0$	8,5
Ag	47	Palladiumkonfiguration		—	1	—	—	—	${}^2S^1/_2$	7,54
Cd	48			—	2	—	—	—	${}^1S_0$	8,95
In	49			—	2	1	—	—	${}^2P^1/_2$	5,76
Sn	50			—	2	2	—	—	${}^3P_0$	7,37
Sb	51			—	2	3	—	—	${}^4S^3/_2$	8,5
Te	52			—	2	4	—	—	${}^3P_2$	
J	53			—	2	5	—	—	${}^2P^3/_2$	10,44
Xe	54			—	2	6	—	—	${}^1S_0$	12,078
Cs	55	Schalen 1 *s* bis 4 *d* (46 Elektronen)		—	Schalen 5 *s* u. 5 *p* (8 Elektronen)		—	1	${}^2S^1/_2$	3,88
Ba	56			—			—	2	${}^1S_0$	5,19
La	57			—			1	2	${}^2D^3/_2$	
Ce	58			2			—	2	${}^3H$	
Pr	59			3			—	2	${}^4I$	
Nd	60			4			—	2	${}^5I$	
Pm	61			5			—	2	${}^6H$	
Sm	62			6			—	2	${}^7F$	
Eu	63			7			—	2	${}^8S$	
Gd	64			7			1	2	${}^9D$	
Tb	65			9			—	2	${}^6H$	
Dy	66			10			—	2	${}^5I$	
Ho	67			11			—	2	${}^4I$	
Er	68			12			—	2	${}^3H$	
Tu	69			13			—	2	${}^2F$	
Yb	70			14			—	2	${}^1S$	
Lu	71			14			1	2	${}^3D^3/_2$	

2. Fortsetzung

Element	Konfiguration der inneren Schalen	O		P			Q	Grundterm	Ionisationspotential in eV
		5,2 5*d*	5,3 5*f*	6,0 6*s*	6,1 6*p*	6,2 6*d*	7,0 7*s*		
Hf 72	Schalen 1*s* bis 5*b* (68 Elektronen)	2	—	2	—	—	—	$^3F_2$	
Ta 73		3	—	2	—	—	—	$^4F_{3/2}$	
W 74		4	—	2	—	—	—	$^5D_0$	
Re 75		5	—	2	—	—	—	$^6S_{5/2}$	
Os 76		6	—	2	—	—	—	$^5D_4$	
Ir 77		7	—	2	—	—	—	$^4F_{9/2}$	
Pt 78		8	—	2	—	—	—	$^3D_3$	
Au 79	Schalen 1*s* bis 5*d* (78 Elektronen)		—	1	—	—	—	$^2S_{1/2}$	9,20
Hg 80			—	2	—	—	—	$^1S_0$	10,39
Tl 81			—	2	1	—	—	$^2P_{1/2}$	6,08
Pb 82			—	2	2	—	—	$^3P_0$	7,39
Bi 83			—	2	3	—	—	$^4S_{3/2}$	8,0
Po 84			—	2	4	—	—	$^3P_2$	
At 85			—	2	5	—	—	$^2P_{3/2}$	
Rn 86			—	2	6	—	—	$^1S_0$	10,689
Fr 87	Schalen 1*s* bis 5*d* (78 Elektronen)		—	2	6	—	1	$^2S_{1/2}$	
Ra 88			—	2	6	—	2	$^1S_0$	
Ac 89			—	2	6	1	2	$^2D_{3/2}$	
Th 90			—	—	—	2	2	^3F	
Pa 91			2	2	6	1	2	^4K	
U 92			3	2	6	1	2	^5L	
Np 93			4	2	6		2	^6M	
Pu 94			6	2	6	—	2	^7K	
Am 95			7	2	6	—	2	^8H	
Cm 96			7	2	6	1	2	^9D	
Bk 97			8	2	6	1	2		
Cf 98			10	2	6	—	2		
Es 99			11	2	6	—	2		
Fm 100			12	2	6	—	2		
Md 101			13	2	6	—	2		
102			14	2	6	—	2		
103			14	2	6	1	2		

Das dem Kalium folgende Element ist das Calcium (Ca, $Z = 20$). Wiederum weisen die spektroskopischen Angaben auf die Notwendigkeit hin, das Calciumelektron im s-Term (N-Schale) unterzubringen. Bei den folgenden Elementen erfolgt die Auffüllung der M-Schale (von Sc, $Z = 21$ bis Zn, $Z = 30$). Ferner wird die N-Schale bis zum Krypton (Kr, $Z = 36$) aufgefüllt und damit die Periode abgeschlossen (wir erhalten wieder ein Edelgas). Für die Edelgase ist (ausgenommen He) die Konfiguration aus acht Elektronen, zwei im s-Zustand und sechs im p-Zustand charakteristisch.

Das auf das Krypton folgende Element ist Rubidium (Rb, $Z = 37$). Es ist dem Na und K analog. Folglich wird das Außenelektron des Rb nicht in der N-Schale untergebracht, sondern beginnt eine neue Schale (die *O-Schale*, $n = 5$). Das Elektron des Sr (eines Erdalkalimetalls) befindet sich wieder in der O-Schale, so daß Sr analog Ca ist. In den auf Sr folgenden Elementen werden die O-Schale und die noch freien Plätze der N-Schale aufgefüllt (s. Tabelle). Mit dem Caesium beginnt die *P-Schale* ($n = 6$).

Die Elemente der Gruppe der seltenen Erden (von La, $Z = 57$, bis Hf, $Z = 72$ einschließlich) besitzen ähnliche chemische Eigenschaften, so daß sie alle eine ähnliche Elektronenverteilung in den O- und P-Schalen haben. Sie unterscheiden sich untereinander durch den Grad der Auffüllung der N-Schale und in einzelnen Fällen der Auffüllung der O-Schale (s. Tab.). Diese Auffüllung beginnt mit Ce und schließt mit Lu ab. Die Gruppe der seltenen Erden wird oft als „Lanthaniden" bezeichnet. Das 72. Element (Hf) wurde lange ebenfalls für eine seltene Erde gehalten. Wie wir aber sahen, ist mit Lu die gesamte $6s$-Hülle bereits besetzt, und das 72. Elektron muß in der $5d$-Hülle untergebracht werden. Aus diesem Umstand schloß Bohr, daß Hf ein Analogon des Zr sein muß. Tatsächlich wurde dieses Element bald darauf in Zirkonerzen gefunden.

In neuester Zeit wurde das Mendelejewsche System durch neu entdeckte Transuran-Elemente ergänzt: Neptunium (Np), Plutonium (Pu), Americium (Am) und Curium (Cm) u.a. Diese Elemente bilden eine den seltenen Erden analoge Gruppe. Die Rolle des Lanthans spielt in dieser Gruppe das Actinium (Ac). Die Elemente dieser Gruppe werden daher unter der Bezeichnung „Aktiniden" zusammengefaßt. Sie besitzen ähnliche äußere Schalen und unterscheiden sich durch die Auffüllung der $5f$-Schale (ausgenommen Th, bei dem ein Unterschied in der Auffüllung des $6d$-Niveaus besteht).[1])

Die hier angeführte Tabelle könnte durch eine symbolische Formel ersetzt werden, die die Verteilung der Elektronen auf die verschiedenen Schalen anzeigt. Für Li lautet diese Formel z.B. $(1s)^2 2s$, was bedeutet, daß sich im Lithiumatom zwei Elektronen im $1s$-Zustand und eines im $2s$-Zustand befinden. In der vorletzten Spalte der Tabelle ist der Grundterm des Atoms angeführt. Wir erinnern daran, daß der Grundterm des ganzen Atoms durch große Buchstaben S, P, D, F bezeichnet wird, entsprechend dem Wert der Quantenzahl $L = 0, 1, 2, 3$, die der Gesamtbahndrehimpuls bestimmt

[1]) Einzelheiten über Elektronenschalen und Terme der Lanthaniden und Aktiniden s. [50], s.a. [52].

(vgl. § 103). Rechts unten ist am Symbol die Zahl J angegeben, die den Gesamtdrehimpuls bestimmt. Links oben ist als Index die Multiplizität des Terms $2S + 1$ angegeben, wo S die den Gesamtspin bestimmende Zahl ist.

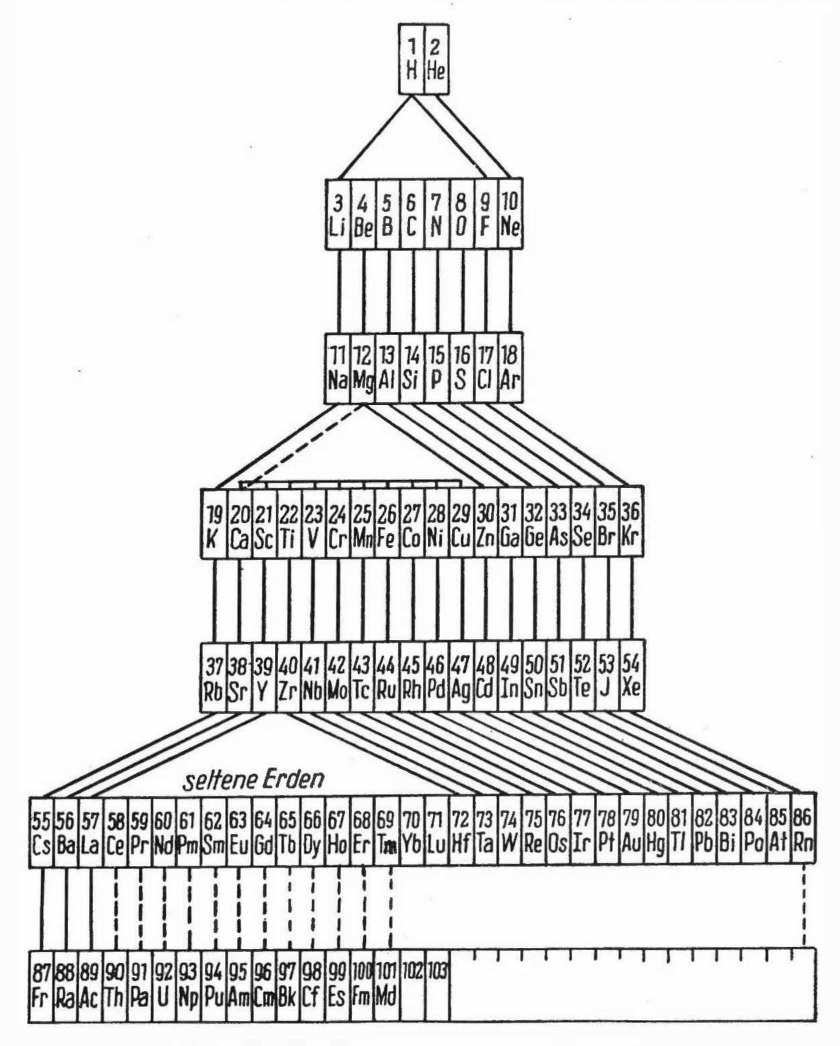


Abb. 83. Das Periodensystem der Elemente

Für Lithium ist das Bahnmoment der Elektronen gleich Null. Die Spins der beiden Innenelektronen kompensieren sich. Das Grundniveau des Lithiumatoms wird daher das Dublett $^2S_{\frac{1}{2}}$ sein.

Die entsprechende Formel lautet z. B. für Neon $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^6$. Alle Spins und alle Bahnmomente sind kompensiert. Der Grundterm des Neons

wird daher, wie bei allen Edelgasen, $^1S_0$ sein. Beim Aluminium haben wir es mit einem p-Elektron zu tun ($3p$), dessen Bahn- und Spinmoment nicht kompensiert sind. Sein Grundterm ist daher $^2P_{\frac{1}{2}}$, die Formel des Hüllenaufbaus $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^6\,(3s)^2\,(3p)$. Analog werden die anderen Elemente bezeichnet.

Wie wir sehen, bedeutet die von MENDELEJEW entdeckte Periodizität der chemischen Eigenschaften der Elemente vom Standpunkt der Atommechanik die Wiederholung in der Struktur der äußeren Elektronenschalen. Die Edelgase Ne, Ar, Kr, X und Em z. B. besitzen gleiche äußere Schalen aus acht Elektronen. Alle Alkalimetalle haben ein Elektron im s-Term über der Hülle des Edelgases (Term $^2S_{\frac{1}{2}}$). Die Erdalkalimetalle haben zwei Elektronen über der Hülle des Edelgases (Term $^1S_0$). Die Halogene F, Cl, Br, J besitzen eine Hülle, in der ein Elektron zur vollständigen Edelgasschale fehlt (Term $^2P_{\frac{3}{2}}$). Die Länge der Perioden bestimmt sich im wesentlichen aus der Zahl der Quantenzustände in jeder Schale. Diese Zahl ist nach (50,26), wenn man noch berücksichtigt, daß in jedem Zustand zwei Elektronen mit verschieden gerichteten Spins sein können, gleich $2n^2$ (n ist die Hauptquantenzahl, die die Schale kennzeichnet). Die Periodenlängen sind also gleich 2, 8, 18, 32, ... Die moderne Atommechanik hat somit einen wesentlichen Beitrag dafür geleistet, eines der bemerkenswertesten Naturgesetze, das Gesetz der Periodizität der chemischen Eigenschaften der Elemente zu verstehen.

Abb. 83 zeigt die Tabelle MENDELEJEWS in der schematischen Form, die BOHR ihr gegeben hat.

Wie bereits bemerkt, ist die Darstellung der Wellenfunktion eines Elektronensystems als antisymmetrische Kombination der individuellen Elektronenfunktionen $\psi_{nlmm_s}(q)$ (124, 1) nur genähert. Diese Näherung wird ganz roh, wenn wir als Funktionen der Elektronenbewegung im COULOMBfeld des Kerns solche wählen, die die Wechselwirkung der Elektronen überhaupt nicht berücksichtigen.

Wie findet man nun solche Funktionen $\psi_{nlmm_s}(q)$, so daß sich die wirkliche Funktion des Elektronensystems $\Phi(q_1, q_2, \ldots, q_N)$ am günstigsten in einer Form der Determinante (124, 1) darstellt? Diese Frage wird durch die Methode FOCKs beantwortet.[1]) Ihr Wesen beruht darin, daß solche $\psi_{nlmm_s}(q)$ gesucht werden, die die Gesamtenergie des Systems

$$E = \int \Phi^* \cdot \boldsymbol{H} \Phi \, dq_1 \, dq_2 \ldots dq_N \tag{124, 3}$$

zu einem Minimum machen unter der Zusatzbedingung (Normierungsbedingung)

$$\int \Phi^* \Phi \, dq_1 \, dq_2 \ldots dq_N = 1. \tag{124, 4}$$

Hier ist $\boldsymbol{H}$ der HAMILTONoperator des ganzen Elektronensystems. Diese Variationsaufgabe führt zu einem System nichtlinearer Gleichungen zur Bestimmung der individuellen Funktionen $\psi_{nlmm_s}(q)$. Der dabei erhaltene Energiewert für den untersten Term E_0 ist unter den mit der Form der Funktion (124, 1) vereinbarten der genaueste.

Die gleiche Variationsaufgabe kann durch direkte Methoden der Variationsrechnung (RITZmethode) gelöst werden. Bei dieser Methode wird als nullte Näherung eine gewisse

---

1) Siehe [21 oder 4].

Klasse von Funktionen Φ betrachtet, die von Parametern $a, b, \ldots$ abhängen (z. B. können $a, b, \ldots$ die Halbmesser der Elektronenschalen sein). Führen wir die Integration aus, dann finden wir E als Funktion von $a, b, \ldots$

Aus der Minimumbedingung

$$\frac{\partial E}{\partial a} = 0, \frac{\partial E}{\partial b} = 0 \tag{124, 5}$$

und der Bedingung (124, 4) findet man die Werte der Parameter, die die besten Näherungen für E und Φ geben, die mit der gewählten Funktionsklasse vereinbar sind. Die Genauigkeit der Näherung hängt erheblich davon ab, wie gut es gelingt, den Typus der Funktionen Φ zu erraten, die als erste Näherung zugelassen sind. Diese Methode hat sich als sehr erfolgreich in der Praxis herausgestellt (siehe z. B. [4], §§ 11–14).

XXII. Molekülbildung

§ 125. Das Wasserstoffmolekül

Nun wollen wir auf der Grundlage der Quantenmechanik das Wasserstoffmolekül H_2 betrachten.

Das Molekül H_2 besitzt eine typisch homöopolare Bindung. Haben wir diesen einfachsten Fall eines homöopolaren Moleküls untersucht, so können wir damit rechnen, über die Kräfte, die die homöopolaren Valenzbindungen bedingen, Aufschluß zu erhalten. Um die Wechselwirkung zwischen zwei Wasserstoffatomen zu berechnen, muß ihre potentielle Energie $U(R)$ als Funktion des Abstands R zwischen den Atommittelpunkten (den Kernen) ermittelt werden. Diese Energie $U(R)$ setzt sich aus zwei Teilen zusammen: Aus der Energie $+\frac{e^2}{R}$ der COULOMBschen Wechselwirkung der Kerne und aus der Energie E der Elektronen, die vom Abstand zwischen den Kernen abhängt und daher zur potentiellen Wechselwirkungsenergie der beiden Atome gehört. Wir können also annehmen, die gesuchte Energie ist

$$U(R) = \frac{e^2}{R} + E(R). \tag{125, 1}$$

Die Aufgabe wird damit auf die Bestimmung der Energie der Elektronen $E(R)$ zurückgeführt. Bei großen Abständen R zwischen den Atomen kann man offenbar den Einfluß des einen Atoms auf die Bewegung des Elektrons im anderen Atom vernachlässigen, weil bei $R \to \infty$ die Energie der Elektronen einfach gleich der Summe der Elektronenenergien in jedem der Wasserstoffatome ist.

Im folgenden interessiert uns das Wasserstoffmolekül im niedrigsten Energiezustand. Dementsprechend erhalten wir bei unendlicher Entfernung der Atome voneinander die Wasserstoffatome im Grundzustand. Wir bezeichnen die Energie des Wasserstoffatoms im Grundzustand mit E_0 ($E_0 =$ 13,55 eV). Dann beträgt die Energie bei großem R für die uns interessierenden Zustände des Moleküls $2\,E_0$. Wir nehmen an:

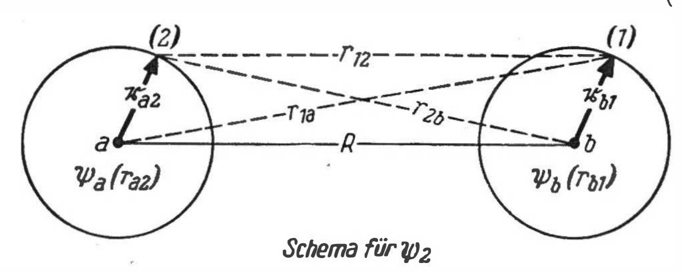
$$E(R) = 2E_0 + \varepsilon(R). \tag{125, 2}$$

Offenbar wird $\varepsilon(R)$ die Änderung der Elektronenenergie bei der Annäherung der Wasserstoffatome bedeuten. Diese Größe muß von uns noch bestimmt werden.

Die Gesamtenergie $E(R)$ der Elektronen ermittelt sich aus der SCHRÖDINGERgleichung als der Eigenwert des HAMILTONoperators für unser Elektronensystem. Dieser HAMILTONoperator hat die Form

$$\boldsymbol{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (125,3)$$

Er enthält neben den bekannten Operatoren der kinetischen Energie der beiden Elektronen außerdem noch: a) die potentielle Energie $\left(-\frac{e^2}{r_{a1}}\right)$ des



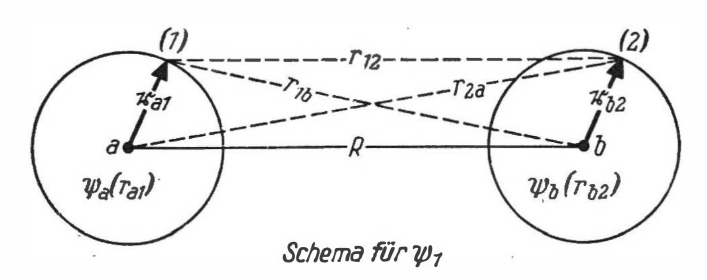


Abb. 84. Schema der Wechselwirkung im H_2-Molekül. Die ausgezogenen Linien verbinden die Teilchen, deren Wechselwirkung in der Lösung ψ_1 oder ψ_2 berücksichtigt wurde. Die gestrichelten Linien verbinden Teilchen, deren Wechselwirkung in der nullten Näherung vernachlässigt wurde

ersten Elektrons (1) und ersten Kerns, b) die potentielle Energie $\left(-\frac{e^2}{r_{b2}}\right)$ des zweiten Elektrons (2) und zweiten Kerns, c) die potentielle Energie $\left(-\frac{e^2}{r_{b1}}\right)$ des ersten Elektrons (1) und zweiten Kerns, d) die potentielle Energie $\left(-\frac{e^2}{r_{a2}}\right)$ des zweiten Elektrons (2) und ersten Kerns, und schließlich (2) die Wechselwirkungsenergie $\left(\frac{e^2}{r_{12}}\right)$ der beiden Elektronen. Abb. 84 erläutert die hier angewandten Bezeichnungen für die Abstände r_{a1}, r_{b1}, r_{b2}, r_{a2}, r_{12}.

Bezeichnen wir die Wellenfunktion für unser Elektronensystem mit

$$\Phi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2),$$

dann erhält die SCHRÖDINGERgleichung für die Bestimmung von Φ und E die Form

$$H(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)\,\Phi = E\Phi, \tag{125, 4}$$

wo H durch den Ausdruck (125, 3) gegeben ist.

Die Gleichung (125, 4) läßt sich nur durch einen Näherungsansatz lösen. Wir wenden hierbei eine Methode an, die zwar hinsichtlich der Genauigkeit nicht die beste ist, sich aber dafür durch große Einfachheit und Anschaulichkeit auszeichnet. Sie ist mit jener Methode verwandt, die wir bei der im § 122 behandelten Lösung des Problems des Heliumatoms gebrauchten.

Als Ausgangsnäherung für die Wellenfunktionen werden bei dieser Methode die Wellenfunktionen der nicht in Wechselwirkung stehenden Wasserstoffatome genommen. Mit anderen Worten, die nullte Näherung ist die Lösung für weit voneinander entfernte H-Atome $(R \to \infty)$. Der entsprechende Energiewert des Systems ist $2E_0$. Wir können den Abstand R so lange als groß betrachten, als die Änderung der Elektronenenergie bei Annäherung der Atome klein bleibt im Vergleich zur Differenz zwischen dem niedrigsten Niveau $2E_0$ und dem nächsthöheren $E_0 + E_1$:

$$|\varepsilon(R)| \ll |(E_1 - E_0)|. \tag{125, 5}$$

Die rechte Größe beträgt 10,15 eV. Für solche Abstände kann die Größe $\varepsilon(R)$ als Korrektur zur Energie $2E_0$ der nicht in Wechselwirkung stehenden Atome betrachtet werden und die Wellenfunktion Φ des Elektronensystems als wenig verschieden von der Funktion der nicht in Wechselwirkung stehenden Wasserstoffatome.

Um die Berechnung auf diesem Wege, d. h. ausgehend von weit voneinander entfernten Wasserstoffatomen, durchführen zu können, müssen wir den HAMILTONoperator (125, 3) unseres Systems näher untersuchen. Wir bezeichnen mit $H_a(1)$ den Teil des HAMILTONoperators H (125, 3), der

$$H_a(1) = -\frac{h^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{a1}} \tag{125, 6}$$

ist, und mit $H_b(2)$ den anderen Teil, gleich

$$H_b(2) = -\frac{h^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{b2}}. \tag{125, 7}$$

Offenbar ist der HAMILTONoperator $H_a(1)$ ein Operator, der der Bewegung des ersten Elektrons (1) um den Kern (a), und der HAMILTONoperator $H_b(2)$ jener, der der Bewegung des zweiten Elektrons um den Kern (b) entspricht. Der ganze HAMILTONoperator H kann in folgende Form gebracht werden:

$$H = H_a(1) + H_b(2) + W(1, 2), \tag{125, 3'}$$

wo

$$W(1,2) = -\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}}. \tag{125, 8}$$

Wir betrachten nun den Fall großer Abstände R. Das erste Elektron möge sich im Atom (a) [in der Nähe des Kerns (a)], das zweite im Atom (b) [in der Nähe des Kerns (b)] befinden. Dann läßt sich die Größe $W(1, 2)$ vernachlässigen, da sie die Wechselwirkungsenergie zwischen dem zweiten Elektron und dem Kern (a) plus der Wechselwirkungsenergie des ersten Elektrons mit dem Kern (b) und schließlich plus der Wechselwirkungsenergie zwischen den beiden Elektronen darstellt. Sind die Atome weit voneinander entfernt, so sind diese drei Größen sämtlich klein. Wir können also in der Gleichung (125, 4) die Größe $W(1, 2)$ in unserer Näherung fortlassen und erhalten die Gleichung

$$[\boldsymbol{H}_a(1) + \boldsymbol{H}_b(2)]\,\Phi = E\Phi\,. \tag{125, 9}$$

Die Gleichung beschreibt zwei nicht in Wechselwirkung stehende Wasserstoffatome unter der Bedingung, daß das erste Elektron sich im Atom (a), das zweite im Atom (b) befindet. Die Lösung dieser Gleichung kann sofort hingeschrieben werden. Sie ist nichts weiter als das Produkt der Wellenfunktionen für den Normalzustand des Wasserstoffatoms. Ist nämlich $\psi_a(r_{a1})$ die Wellenfunktion des Normalzustands im Wasserstoffatom (a) für das erste Elektron und $\psi_b(r_{b2})$ die Wellenfunktion des Normalzustands im Wasserstoffatom (b) für das zweite Elektron, dann ist nach (125, 6) und (125, 7)

$$\boldsymbol{H}_a(1)\,\psi_a(r_{a1}) = E_0\psi_a(r_{a1}), \tag{125, 10}$$

$$\boldsymbol{H}_b(2)\,\psi_b(r_{b2}) = E_0\psi_b(r_{b2}). \tag{125, 10'}$$

Als Lösung der Gleichung (125, 9) können wir annehmen:

$$\psi_1(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = \psi_a(r_{a1})\,\psi_b(r_{b2}). \tag{125, 11}$$

Der ihr entsprechende Wert der Energie E ist dann $2E_0$.

Wäre keine Entartung vorhanden, dann wäre die Lösung (125, 11) auch die nullte Näherung. In Wirklichkeit besteht aber bei dem von uns zu untersuchenden Fall eine Austauschentartung. Offensichtlich ist außer der Lösung für ψ_1 (125, 11) auch noch eine solche möglich, wo im ersten Atom (a) sich das zweite Elektron (2) und im zweiten Atom (b) das erste Elektron (1) befindet. Um diese Lösung zu berücksichtigen, zerlegen wir den HAMILTON-operator (125, 3) in folgende Summanden:

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_a(2) + \boldsymbol{H}_b(1) + W(2, 1), \tag{125, 3''}$$

wo

$$\boldsymbol{H}_a(2) = -\frac{h^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{a2}} \tag{125, 6'}$$

und

$$\boldsymbol{H}_b(1) = -\frac{h^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{b1}} \tag{125, 7'}$$

die HAMILTONoperatoren für die Wasserstoffatome sind, bei denen sich das zweite Elektron (2) im Atom (*a*) und das erste (1) im Atom (*b*) befindet. Ferner ist

$$W(2,1) = -\frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} \tag{125, 8'}$$

die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und zwischen Elektronen und Kernen, die verschiedenen Atomen angehören. Bei hinreichend großem Abstand zwischen den Atomen (*a*) und (*b*) kann diese Größe vernachlässigt werden, und die Gleichung (125,4) vereinfacht sich zu

$$[H_a(2) + H_b(1)]\,\Phi = E\Phi. \tag{125, 9'}$$

Das ist wiederum, ähnlich (125, 9), die Gleichung für zwei nicht in Wechselwirkung stehende Wasserstoffatome. Ihre Lösung ist

$$\psi_2(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = \psi_a(r_{a2})\,\psi_b(r_{b1}). \tag{125, 11'}$$

Sie unterscheidet sich von (125, 11) durch Vertauschung der Elektronen. Selbstverständlich ist der entsprechende Energiewert E wiederum gleich $2E_0$. Die Gleichung (125, 4) besitzt somit für große R zwei Lösungen (125, 11) und (125, 11′), die zur Energie $2E_0$ gehören. Diese beiden Lösungen werden durch das in Abb. 84 dargestellte Schema veranschaulicht. Bei Berücksichtigung der Wechselwirkung $W(1,2)$ und $W(2,1)$ zwischen den Atomen wird die Lösung Φ natürlich weder mit ψ_1 noch mit ψ_2 zusammenfallen, aber die nullte Näherung von Φ wird, wie immer bei vorhandener Entartung, eine Linearkombination aus ψ_1 und ψ_2 sein. Wir können daher setzen:

$$\Phi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \varphi, \tag{125, 12}$$

wo c_1 und c_2 die zu ermittelnden Koeffizienten und φ eine (da die Abstände R nicht sehr klein sind) Korrektur zur nullten Näherung ist.

Betrachten wir φ als kleine Störung, so können wir die Produkte $W(1,2)\,\varphi$, $W(2,1)\,\varphi$, $\varepsilon\varphi$ vernachlässigen, da W und ε selbst als kleine Größen betrachtet werden. Setzen wir (125, 12) in (125, 4) ein und benutzen wir die Bezeichnungen aus (125, 12), so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} &c_1 H\psi_1 + c_2 H\psi_2 + H\varphi \\ &\quad = 2E_0(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) + \varepsilon(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) + (2E_0 + \varepsilon)\,\varphi. \end{aligned}\right\} \tag{125, 13}$$

Hier führen wir nach (125, 3′) und (125, 3″) die Zerlegung durch:

$$\left.\begin{aligned} &c_1[H_a(1) + H_b(2) + W(1,2)]\,\psi_1 + c_2[H_a(2) + H_b(1) + W(2,1)]\,\psi_2 \\ &\quad + [H_a(1) + H_b(2)]\,\varphi + W(1,2)\,\varphi \\ &\quad = 2E_0(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) + \varepsilon(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) + (2E_0 + \varepsilon)\varphi. \end{aligned}\right\} \tag{125, 14}$$

Benutzen wir den Umstand, daß ψ_1 und ψ_2 Lösungen der Gleichungen (125, 9) und (125, 9′) sind mit $E = 2E_0$, und vernachlässigen wir die Produkte $W\varphi$, $\varepsilon\varphi$, dann finden wir

$$\left.\begin{aligned} &[H_a(1) + H_b(2)]\,\varphi - 2E_0\varphi = [\varepsilon - W(1,2)]\,c_1\psi_1 \\ &\quad + [\varepsilon - W(2,1)]\,c_2\psi_2. \end{aligned}\right\} \tag{125, 15}$$

Das ist eine inhomogene Gleichung zur Ermittlung der Korrekturen für die Wellenfunktion φ und den Eigenwert ε. Wir haben jedoch noch nicht die im rechten Teil der Gleichung (125, 15) stehenden Koeffizienten c_1 und c_2 bestimmt.

Zu ihrer Bestimmung bemerken wir, daß wir für den Fall, daß in (125, 15) rechts Null stände, für φ eine homogene Gleichung hätten, die mit (125, 9) übereinstimmt, deren Lösung ψ_1 lautet. Nach einem bekannten Satz aus der Theorie der Differentialgleichungen besitzt eine inhomogene Gleichung nur dann eine Lösung, wenn ihre rechte Seite orthogonal zur Lösung der homogenen Gleichung ist. Mit anderen Worten, es muß die Gleichung gelten:

$$\int \{[\varepsilon - W(1,2)]\, c_1\psi_1 + [\varepsilon - W(2,1)]\, c_2\psi_2\}\; \psi_1\, d\tau_1\, d\tau_2 = 0, \qquad (125, 16)$$

wo $d\tau_1 = dx_1\, dy_1\, dz_1$, $d\tau_2 = dx_2\, dy_2\, dz_2$. Das gibt uns die eine Gleichung für die beiden Koeffizienten c_1 und c_2. Auch die zweite ist leicht zu bekommen. Dazu stellen wir das Glied $\boldsymbol{H}\varphi$ in (125, 13) in anderer Form dar:

$$\boldsymbol{H}\varphi = [\boldsymbol{H}_a(2) + \boldsymbol{H}_b(1)]\,\varphi + W(2,1)\,\varphi,$$

wobei wir wieder $W\varphi$ als klein in zweiter Ordnung vernachlässigen. Wir erhalten an Stelle von (125, 15)

$$[\boldsymbol{H}_a(2) + \boldsymbol{H}_b(1)]\,\varphi - 2E_0\varphi = [\varepsilon - W(1,2)]\, c_1\psi_1 + [\varepsilon - W(2,1)]\, c_2\psi_2. \qquad (125, 15')$$

Die linke Seite, Null gesetzt, stimmt mit der Gleichung (125, 9′) überein, die die Lösung ψ_2 besitzt. Die rechte Seite der inhomogenen Gleichung muß wiederum orthogonal zur Lösung der homogenen Gleichung für ψ_2 sein, das gibt uns die zweite Gleichung:

$$\int \{[\varepsilon - W(1,2)]\, c_1\psi_1 + [\varepsilon - W(2,1)]\, c_2\psi_2\}\; \psi_2\, d\tau_1\, d\tau_1 = 0. \qquad (125, 16')$$

Für das Folgende führen wir die abgekürzten Bezeichnungen

$$K = \int W(1,2)\,\psi_1\psi_1\, d\tau_1\, d\tau_2 = \int W(2,1)\,\psi_2\psi_2\, d\tau_1\, d\tau_2, \qquad (125, 17)$$

$$A = \int W(1,2)\,\psi_2\psi_1\, d\tau_1\, d\tau_2 = \int W(2,1)\,\psi_1\psi_2\, d\tau_1\, d\tau_2 \qquad (125, 18)$$

ein. Die hier benutzte Gleichheit der Integrale geht daraus hervor, daß $W(1,2) = P_{12}\, W(2,1)$ und $\psi_2 = P_{12}\psi_1$, so daß die Integrale sich nur durch die Bezeichnungen der unter dem Integral stehenden Variablen unterscheiden und somit gleich sind. Die Funktionen ψ_1 und ψ_2 sind nicht orthogonal zueinander, wir führen daher noch ein drittes Integral ein[1]):

$$S^2 = \int \psi_1\psi_2\, d\tau_1\, d\tau_2. \qquad (125, 19)$$

[1]) ψ_1 und ψ_2 sind orthogonal nur für $R = \infty$. Für $R = 0$ ist $S = 1$. Daher ist die dargelegte Theorie keine genaue Störungstheorie, in der stets die Orthogonalität der ursprünglichen, ungestörten Lösungen vorausgesetzt wird.

Mit Hilfe dieser Bezeichnungen nehmen (125, 16) und (125, 16′) folgende Form an:

$$(\varepsilon - K)\, c_1 + (\varepsilon S^2 - A)\, c_2 = 0, \tag{125, 20}$$

$$(\varepsilon S^2 - A)\, c_1 + (\varepsilon - K)\, c_2 = 0. \tag{125, 20′}$$

Daraus finden wir die Gleichung für ε:

$$(\varepsilon - K)^2 - (\varepsilon S^2 - A)^2 = 0. \tag{125, 21}$$

Diese Gleichung hat zwei Wurzeln:

$$\varepsilon_1 = \frac{K - A}{1 - S^2}, \tag{125, 22}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{K + A}{1 + S^2}. \tag{125, 22′}$$

Setzen wir diese Werte in (125, 20) ein, so finden wir zwei Systeme von Lösungen für c_1, c_2. Und zwar für $\varepsilon = \varepsilon_1$:

$$c_1 = -c_2 \tag{125, 23}$$

und für $\varepsilon = \varepsilon_2$:

$$c_1 = c_2. \tag{125, 23′}$$

Damit nehmen unsere Lösungen folgende Form an:

$$E_a = 2E_0 + \frac{K - A}{1 - S^2}, \quad \Phi_a = \psi_1 - \psi_2 \tag{125, 24}$$

(die antisymmetrische Lösung) und

$$E_s = 2E_0 + \frac{K + A}{1 + S^2}, \quad \Phi_s = \psi_1 + \psi_2 \tag{125, 24′}$$

(die symmetrische Lösung).

Wir wollen jetzt genauer den Wert der erhaltenen Korrekturen zur Energie untersuchen. Dazu schreiben wir den genauen Wert der Integrale (125, 17) und (125, 18) auf. Setzen wir $W(1, 2)$ aus (125, 8) und ψ_1 aus (125, 11) in (125, 17) ein, so bekommen wir[1])

$$K = \int \left\{ -\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right\} \psi_a^2(r_{a1})\, \psi_b^2(r_{b2})\, d\tau_1\, d\tau_2.$$

Da das Glied $\frac{e^2}{r_{b1}}$ keine Koordinaten des zweiten Elektrons und $\frac{e^2}{r_{a2}}$ keine des ersten Elektrons enthält und da (infolge der Normierung)

$$\int \psi_b^2(r_{b2})\, d\tau_2 = 1, \quad \int \psi_a^2(r_{a1})\, d\tau_1 = 1$$

[1]) Setzt man $W(2, 1)$ aus (125, 8) und ψ_2 aus (125, 11) ein, so kann sich der Leser unmittelbar davon überzeugen, daß die Gleichheit der beiden Integrale in (125, 17) zutrifft.

ist, so können wir, wenn wir mit $\varrho_b(2) = -e\psi_b^2(r_{b2})$ die vom Elektron (2) im Atom (b) erzeugte mittlere Dichte der elektrischen Ladung und mit $\varrho_a(1) = -e\psi_a^2(r_{a1})$ die vom Elektron (1) im Atom (a) erzeugte mittlere elektrische Ladungsdichte bezeichnen, K neu ausdrücken:

$$K = \int \frac{e}{r_{a2}} \varrho_b(2)\, d\tau_2 + \int \frac{e}{r_{b1}} \varrho_a(1)\, d\tau_1 + \int \frac{\varrho_a(1)\,\varrho_b(2)}{r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2, \quad (125, 25)$$

Das erste Integral ist die mittlere potentielle Energie des Elektrons (2) des Atoms (b) im Kernfeld von (a) und das zweite Integral die gleiche Größe für das erste Elektron (1) des Atoms (a) im Kernfeld von (b) und das dritte Integral schließlich die mittlere potentielle Energie der sich in verschiedenen Atomen befindenden Elektronen (1) und (2). K ist somit nichts anderes als die *mittlere Energie der elektrostatischen Wechselwirkung der Atome,* ausgenommen die Wechselwirkung der Kerne, die wir getrennt berechnen [s. (125, 1)].

Das Integral (125, 18) stellt die *Austauschenergie* dar. Setzen wir in (125, 18) den Wert $W(1, 2)$ und ψ_1 und ψ_2 ein, so erhalten wir

$$A = \int \left\{ -\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right\} \psi_a(r_{a1})\, \psi_b(r_{b2})\, \psi_a(r_{a2})\, \psi_b(r_{b1})\, d\tau_1\, d\tau_2 .$$

Bezeichnen wir die Austauschdichte so, wie wir das bei der Untersuchung des Heliumatoms taten:

$$\varrho_{ab}(1) = -e\psi_a(r_{a1})\,\psi_b(r_{b1}),$$
$$\varrho_{ab}(2) = -e\psi_a(r_{a2})\,\psi_b(r_{b2}),$$

dann können wir A folgendermaßen schreiben:

$$A = S \int \frac{e}{r_{a2}} \varrho_{ab}(2)\, d\tau_2 + S \int \frac{e}{r_{b1}} \tau_{ab}(1)\, d\tau_1 + \int \frac{\varrho_{ab}(1)\,\varrho_{ab}(2)}{r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2 . \quad (125, 26)$$

Das letzte Glied ist die Austauschenergie der Elektronen in genau derselben Form, wie wir sie für das Heliumatom erhalten hatten. Der Unterschied besteht darin, daß es sich dort um die Vertauschung von Elektronen handelte, deren Zustände sich durch die Elektronenenergien unterschieden, während sich hier die Zustände ψ_a und ψ_b durch die Lage der Elektronen im Atom (a) oder (b) unterscheiden. Die Vertauschung der Elektronen erfolgt zwischen den Atomen (a) und (b).

Die beiden ersten Glieder stellen die Korrekturen zur Austauschenergie dar, die durch die Nichtorthogonalität der Wellenfunktionen bedingt sind:

$$S = \int \psi_a(r_{a1})\, \psi_b(r_{b1})\, d\tau_1 = \int \psi_a(r_{a2})\, \psi_b(r_{b2})\, d\tau_2 . \quad (125, 19')$$

Bei $R \to \infty$ überdecken sich die Wellenfunktionen ψ_a und ψ_b infolge der exponentiellen Abnahme mit wachsendem Abstand von den Kernen (a) und (b) so wenig [ψ_a ist in der Nähe des Kerns (a) und ψ_b in der Nähe des Kerns (b) von Null verschieden], daß S sehr klein ist und sich Null nähert. Bei $R = 0$ dagegen fallen die Kerne (a) und (b) zusammen. Dann sind ψ_a

und ψ_b Wellenfunktionen des gleichen Wasserstoffatoms. Infolge der Normierung von ψ_a und ψ_b ist S bei $R = 0$ gleich eins. Daraus folgt

$$0 \leqq S \leqq 1. \tag{125, 27}$$

In gleicher Weise ist auch S^2 (125, 19) in diese Grenzen eingeschlossen. Danach stimmen die von uns erhaltenen Formeln (125, 24) und (125, 24′) für die Energie zweier Wasserstoffatome in ihrem physikalischen Inhalt mit den Formeln (122, 21) und (122, 22) für die Energie des Heliumatoms überein, da sich hier wie dort die Korrekturen aus der Energie K der Coulombschen Wechselwirkung und der Austauschenergie A zusammensetzen. Ein gewisser Unterschied ist nur durch die Nichtorthogonalität der Wellenfunktionen (die Glieder mit S und S^2) bedingt. Wir können jetzt die Energie $U(R)$ zweier Wasserstoffatome für den antisymmetrischen Zustand Φ_a und den symmetrischen Φ_s wie folgt schreiben:

Auf Grund von (125, 1), (125, 2) und (125, 24), (125, 24′) bekommen wir

$$U_a = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + \frac{K - A}{1 - S^2},$$

$$U_s = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + \frac{K + A}{1 + S^2}.$$

Diese Formeln lassen sich auch anders schreiben:

$$U_a = 2E_0 + \left(\frac{e^2}{R} + K\right) - A - S^2 \frac{K - A}{1 - S^2}, \tag{125, 28}$$

$$U_s = 2E_0 + \left(\frac{e^2}{R} + K\right) + A - S^2 \frac{K + A}{1 + S^2}. \tag{125, 28′}$$

Die Glieder $\frac{e^2}{R} + K$ stellen die mittlere Coulombsche Energie zweier im Abstand R befindlichen Wasserstoffatome dar. A ist die Austauschenergie. Das letzte, S^2 proportionale Glied enthält die Korrekturen für die Nichtorthogonalität der Wellenfunktionen, die uns als nullte Näherung dienten. Mit Hilfe der Formeln (125, 25) und (125, 26) kann sowohl die Coulombsche Energie als auch die Austauschenergie berechnet werden. Dazu genügt es, in diese Integrale den Ausdruck der Wellenfunktion für den Grundzustand des Wasserstoffs einzusetzen. Diese Funktion ist bekannt. Sie ist nichts weiter als die Exponentialfunktion

$$\psi(r) = \frac{2}{\sqrt{4\pi a^3}} e^{-\frac{r}{a}}, \tag{125, 29}$$

wo r der Abstand des Elektrons vom Kern und a der Halbmesser der ersten Bohrschen Bahn bedeuten. Um die Funktionen $\psi_a(r_{a1})$, $\psi_b(r_{b1})$ usw. zu erhalten, muß an Stelle von r in diese Formel r_{a1} oder r_{b1} usw. eingesetzt werden, da gerade diese Größen die Abstände eines der Elektronen von einem der Kerne darstellen (siehe Abb. 84).

Wir führen hier die Berechnung dieser Integrale nicht durch. Wir bemerken nur, daß jede dieser Funktionen exponentiell mit steigendem r_{a1} und r_{b1} abnimmt, da sowohl K als auch A auf verschiedene Atome bezogene Wellenfunktionen enthalten [z. B. $\psi_a(r_{a1})$ und $\psi_b(r_{b1})$]. Daher sind die beiden Integrale K und A nur so weit von Null verschieden, als die Wellenfunktionen und folglich auch die Elektronenhüllen der Atome sich gegenseitig überdecken.

Das Ergebnis ist, daß beide Integrale mit steigendem Atomabstand R wie $e^{-\frac{2R}{a}}$ abnehmen. Abb. 85 stellt die Wechselwirkungsenergie $U_a(R)$ und $U_s(R)$ als Funktion des Atomabstands R dar, die man durch Berechnung der COULOMBenergie K und Austauschenergie A erhält.[1]) Die Größe $2E_0$ ist als Energienullpunkt gewählt. Der Abstand R ist in Einheiten des BOHRschen Radius gemessen, so daß auf der Abszissenachse nicht R, sondern $\frac{R}{a}$ aufgetragen ist. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, entspricht $U_a(R)$ der Energie für die Abstoßung der beiden Wasserstoffatome für den antisymmetrischen Zustand, so daß sich kein H_2-Molekül bilden kann. Beim symmetrischen Zustand Φ_s dagegen besitzt die Energie $U_s(R)$ ein Minimum bei $R_0 = 1{,}4 \cdot a = 0{,}74 \cdot 10^{-8}$ cm, so daß die Wasserstoffatome in diesem Fall das Bestreben haben, sich im Abstand R_0 voneinander zu befinden. Im symmetrischen Zustand bildet sich folglich ein stabiles Wasserstoffmolekül H_2.

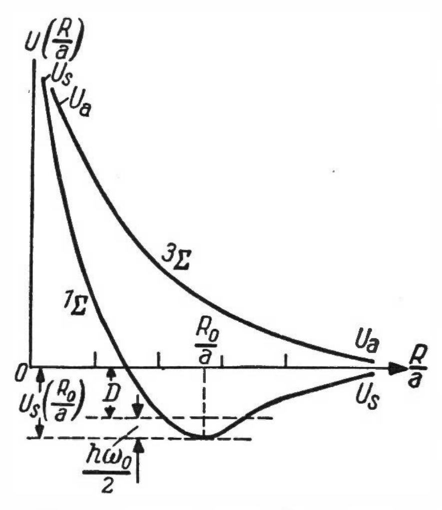


Abb. 85. Die Wechselwirkungsenergie zweier Wasserstoffatome für den Triplettzustand $^3\Sigma$ und Singulettzustand $^1\Sigma$. Im letzteren Zustand bildet sich ein H_2-Molekül

Wir werden nun diese beiden Zustandsarten mit den Spinrichtungen der Elektronen verknüpfen. Das ist nicht schwierig, wenn wir uns der Resultate erinnern, die wir im § 121 für das Heliumatom erhielten. Die von uns für das H_2 erhaltenen Wellenfunktionen hängen nur von den Koordinaten $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_2$ der Elektronenschwerpunkte ab. Die vollständige Wellenfunktion Ψ muß außerdem noch von den Elektronenspins s_{z1} und s_{z2} abhängen. Da wir die Wechselwirkung der Spins mit der Bahnbewegung und untereinander vernachlässigten, stellt die Wellenfunktion Ψ das Produkt der Funktion Φ der Koordinaten der Elektronschwerpunkte und der Funktion S der Spins s_{z1} und s_{z2} dar. Die Elektronen folgen dem PAULIprinzip, daher muß die Wellenfunktion Ψ antisymmetrisch bezüglich Vertauschung der Elektronen sein. Ebenso wie im Fall des Heliumatoms haben wir zwei Koordinatenfunktionen Φ: die symmetrische Φ_s und die antisymmetrische Φ_a.

---

[1]) Bezüglich der Berechnung der Integrale K und A siehe [4].

Damit in beiden Fällen die Gesamtfunktion Ψ antisymmetrisch ist, muß bei $\Phi = \Phi_s$ die Spinfunktion $S(s_{z1}, s_{z2})$ im Spin antisymmetrisch sein ($S = S_a$). Dagegen muß für die antisymmetrische Funktion $\Phi = \Phi_a$ die Spinfunktion symmetrisch sein ($S = S_s$). Offenbar erhalten wir die gleichen Spinfunktionen wie im § 121. Und zwar beschreibt S_a den Zustand mit antiparallelen Spins (s. § 121). Der Zustand Φ_s mit der Energie $U_s(R)$ ist folglich ein Singulettzustand (entgegengesetzt gerichtete Spins). Ein solcher Zustand der Moleküle wird gewöhnlich mit $^1\Sigma$ bezeichnet. Der Zustand Φ_a mit der Energie $U_a(R)$ ist dagegen ein Triplettzustand (parallele Spins). Dieser Zustand wird mit $^3\Sigma$ bezeichnet.

Wenden wir uns den Kurven für U_a und U_s in Abb. 85 zu, so können wir das dort angeführte Ergebnis wie folgt ausdrücken: Zwei Wasserstoffatome, die Elektronen mit entgegengesetzt gerichteten Spins besitzen ($^1\Sigma$-Zustand). ziehen einander an und bilden ein Molekül. Zwei Wasserstoffatome, die Elektronen mit parallelen Spins besitzen ($^3\Sigma$-Zustand), stoßen einander ab.

Die Anziehung oder Abstoßung der Wasserstoffatome hängt vom Vorzeichen der Austauschenergie A ab (da die Energien U_a und U_s sich im wesentlichen nur im Vorzeichen von A unterscheiden). Die Bildung des homöopolaren H_2-Moleküls ist also durch die Austauschkräfte bedingt. Daher gelang es weder mit den klassischen Theorien noch mit der primitiven Quantentheorie BOHRS, eine Theorie der homöopolaren Bindung aufzustellen.

Wir wenden uns nun einigen Einzelheiten zu, die die potentielle Energie $U_s(R)$ des Wasserstoffmoleküls H_2 betreffen. In Abb. 85 ist die Kurve $U_s(R)$ getrennt von der Kurve $U_a(R)$ des Triplettzustands dargestellt. Kennen wir den analytischen Ausdruck für $U_s(R)$, so können wir aus der Gleichung

$$\frac{d\,U_s(R)}{d\,R} = 0 \tag{125, 30}$$

den Gleichgewichtszustand (den Punkt $R = R_0$) finden.

Entwickeln wir ferner $U_s(R)$ nach Potenzen der Abweichung von der Gleichgewichtslage ($R = R_0$), so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} U_s(R) = U_s(R_0) &+ \frac{1}{2}\left(\frac{d^2 U_s}{d R^2}\right)_{R_0}(R - R_0)^2 + \\ &+ \frac{1}{6}\left(\frac{d^3 U_s}{d R^3}\right)_{R_0}(R - R_0)^3 + \cdots. \end{aligned}\right\} \tag{125, 31}$$

Diese Entwicklung ist für kleine Abweichungen ($R - R_0$) gültig. Genügt es bezüglich der Genauigkeit, sich nur auf das erste Glied mit $(R - R_0)^2$ zu beschränken, dann haben wir es mit einem harmonischen Oszillator zu tun. Die Frequenz dieses Oszillators erhalten wir, wenn wir berücksichtigen, daß die potentielle Energie eines Oszillators mit der Masse μ und der Frequenz ω_0, der Schwingungen um die Gleichgewichtslage R_0 vollführt,

$$U(R) = \text{const} + \frac{\mu\,\omega_0^2}{2}(R - R_0)^2$$

ist. Vergleichen wir das mit der vorangehenden Formel für $U_s(R)$, so finden wir

$$\mu\,\omega_0^2 = \left(\frac{d^2 U_s}{dR^2}\right)_{R_s}. \tag{125, 32}$$

Daraus folgt

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{1}{\mu}\left(\frac{d^2 U_s}{dR^2}\right)_{R_s}}.$$

Da es sich um die relative Bewegung der Kerne handelt, müssen wir unter μ die reduzierte Masse der beiden Wasserstoffatome verstehen. Wenn wir mit m_H die Masse des Wasserstoffatoms bezeichnen, gilt

$$\frac{1}{\mu} = \frac{2}{m_H}. \tag{125, 33}$$

Mit Hilfe der Formel (125, 32) können wir die Frequenz ω_0 der Molekularschwingungen längs der Krümmung $\frac{d^2 U_s}{dR^2}$ der Potentialkurve $U_s(R)$ im Gleichgewichtspunkt R_0 finden. Das dritte Glied in (125, 31) gibt die Korrektur für die Abweichung von der Harmonizität.

Bei großen Schwingungsenergien wird diese Korrektur immer wesentlicher. Ist die Schwingungsenergie E größer als der Wert der potentiellen Energie $U_s(R)$ im Unendlichen (in Abb. 85 ist $U_s(R)$ gleich Null gesetzt, so daß es sich um $E > 0$ handelt), so wird das Molekül überhaupt nicht schwingen, sondern dissoziieren. Die zur Dissoziation erforderliche Energie D wäre nach der klassischen Mechanik gleich $- U_s(R_0)$.

Um die richtige Lösung für die Dissoziationsenergie des Moleküls zu bekommen, müssen wir außerdem noch berücksichtigen, daß das Molekül im niedrigsten Zustand eine positive Nullpunktsenergie $\frac{h\,\omega_0}{2}$ der Schwingungen besitzt (s. Abb. 85).

Demnach ist

$$D = - U_s(R_0) - \frac{h\,\omega_0}{2}.$$

Mit Hilfe der angeführten Rechnung finden wir 1. die Gleichgewichtslage R_0, 2. die Frequenz ω_0 der Molekülschwingungen und 3. die Dissoziationsenergie D des H_2-Moleküls. Alle diese Größen sind aus Experimenten bekannt. Die Größe R_0 ist im Trägheitsmoment $I = \mu R_0^2$ des Moleküls enthalten. I kann auf Grund von Spektraldaten aus der Deslandreschen Formel gefunden werden [s. (54,20)]. Ebenso ergibt sich auch die Schwingungsfrequenz ω_0 aus den Spektraldaten. Die Größe der Dissoziationsarbeit kann sowohl optisch wie chemisch bestimmt werden. Wir bringen hier eine Tabelle, die die Berechnungsergebnisse von Hylleraas[1]) für H_2 und die experimentellen Daten anführt.

[1]) Zusammengestellte Angaben über das H_2-Molekül siehe [4].

Diese Daten stimmen hervorragend miteinander überein, besonders wenn man berücksichtigt, daß die beiden ersten Größen (R_0 und ω_0) erheblich von der Form der Kurve $U_s(R)$ abhängen. Außerdem bemerken wir, daß die von HYLLERAAS erzielte Genauigkeit noch keine Grenze darstellt und weiter gesteigert werden kann. Der von der Quantenmechanik in der Berechnung des H_2-Moleküls erzielte Erfolg, der nur darauf beruht, daß dieses Molekül aus zwei Protonen und zwei Elektronen besteht (ohne irgendwelche willkürliche Konstanten heranzuziehen), ist einer der größten Erfolge der modernen Quantentheorie.

Theoretischer Wert	Experimenteller Wert
$0{,}735 \cdot 10^{-8}$ cm	$0{,}753 \cdot 10^{-8}$ cm
4280 cm^{-1}	4390 cm^{-1}
4,37 eV	4,38 eV

§ 126. Die Natur der chemischen Kräfte

In der Chemie unterscheidet man zwei Arten von Bindungen, die zur Molekülbildung führen: Ionenbindungen (heteropolare Bindungen) und homöopolare Bindungen. Die Ionenbindung tritt in den Fällen ein, in denen man sich das Molekül als ein Gebilde aus positiven und negativen Ionen vorstellen kann (z. B. NaCl). Die homöopolare Bindung dagegen kommt da zustande, wo eine Teilung in Ionen nicht möglich ist. Der typische Fall einer homöopolaren Bindung sind die Moleküle aus gleichen Atomen (z. B. H_2).

Die Theorie der Ionenbindungen wurde bereits vor der Quantenmechanik mit Erfolg bearbeitet. Die einfachste Lösung für die Natur der Ionenbindung (der Valenz) ist folgende: Die heteropolare Valenz eines Elements wird durch die Zahl der Elektronen bestimmt, die (dem elektropositiven Element) wegzunehmen oder (dem elektronegativen Element) hinzuzufügen ist, um ein Ion zu erhalten, das die Elektronenschale des nächstgelegenen Edelgases besitzt. So muß Na ein Elektron weggenommen werden, um die Ne-Schale zu erhalten. Cl muß ein Elektron hinzugefügt werden, um die Ar-Schale zu bekommen. Na^+ und Cl^- stellen sich somit gewissermaßen als geladene Atome der Edelgase dar.

Unter diesen Bedingungen muß in der Ionenbindung die COULOMBsche Anziehung entgegengesetzt geladener Ionen besonders wichtig werden, da die Elektronenschalen der Edelgase chemisch inaktiv sind. Es ist aber bekannt, daß elektrostatische Kräfte allein kein stabiles Gleichgewicht sichern können. Daher muß neben der COULOMBschen Anziehung der Ionenladungen $-\frac{e^2}{r}$ noch eine gewisse Abstoßung in kleinen Entfernungen eingeführt werden. Diese Abstoßungskräfte konnten nach der klassischen Mechanik nicht berechnet werden. Aber ihre Einführung erschien empirisch

begründet, da sich die Atome der Edelgase in kleinen Abständen voneinander abstoßen. Die Abstoßungskräfte wurden proportional zu

$$\frac{\alpha}{r^{m+1}}$$

angenommen, wo α und m empirisch ermittelte Konstanten sind. Die gesamte potentielle Energie zweier Ionen hatte daher die Form[1])

$$U(r) = -\frac{e^2}{r} + \frac{a}{r^m}. \tag{126.1}$$

Gelang es auf dem angedeuteten Wege, an das Problem der heteropolaren Bindung heranzukommen, so konnte das Problem der homöopolaren Bindung nicht mit diesen Mitteln gelöst werden. Versuche, das H_2-Molekül zu berechnen, führten nie zu befriedigenden Ergebnissen. Aus der oben entwickelten Quantentheorie des H_2-Moleküls wird auch die Ursache dieser Mißerfolge klar. Die Hauptrolle spielen bei der Bildung des H_2-Moleküls die Austauschkräfte, deren Existenz erst mit Hilfe der Quantenmechanik erfaßt werden konnte. Diese Austauschkräfte entstehen aus der COULOMBschen Wechselwirkung der Elektronen im H_2-Molekül. Außerdem muß beim Aufbau des H_2-Moleküls das PAULIprinzip, d. h. das Prinzip der Nichtunterscheidbarkeit der Teilchen berücksichtigt werden. Aus Unkenntnis dieser Tatsachen konnte das Problem, das sich mit dem Aufbau des einfachsten Moleküls ergibt, vor der Entdeckung der Quantenmechanik nicht geklärt werden.

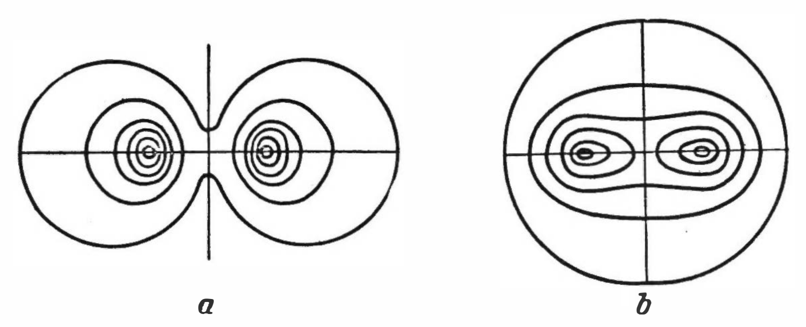


Abb.86. *a* Die Verteilung der Ladungsdichten in zwei sich abstoßenden Atomen $H\,(^3\Sigma)$, *b* die Verteilung der Ladungsdichten im H_2-Molekül $(^1\Sigma)$

Die erfolgreiche Lösung des Problems für das H_2-Molekül mit den Mitteln der Quantenmechanik war der Ausgangspunkt für die Quantentheorie der homöopolaren Valenz. Wir beschränken uns hier lediglich auf wenige Bemerkungen. Wir erhielten für das H_2-Molekül zwei Zustände, einen mit parallelen und einen mit antiparallelen Spins. In Abb. 86 ist die Dichte-

[1]) Wir bemerken, daß die Quantenmechanik dem für die Abstoßung verantwortlichen Glied eine andere, besser mit der Versuchserfahrung übereinstimmende Form gibt.

verteilung der Elektronenladung für diese beiden Zustände dargestellt. Die Dichte der elektrischen Ladung im Punkt $\mathfrak{r}$ errechnet sich aus der Wellenfunktion $\Phi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)$ nach der Formel

$$\varrho(\mathfrak{r}) = -2e\int |\Phi(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')|^2 d\tau'. \tag{126, 2}$$

Sind die Spins der Elektronen parallel, dann ist $\Phi = \Phi_a$. Im Punkt $\mathfrak{r} = \mathfrak{r}'$ wird die Funktion $\Phi_a = 0$ (Knotenfläche). Demzufolge weist die Dichte ϱ im Raum zwischen den beiden Atomen ein Minimum auf (Abb. 86a). Im Zustand mit antiparallelen Spins dagegen, $\Phi = \Phi_s$, ist keine Knotenfläche vorhanden. Die Ladungsdichten der beiden Atome fließen gewissermaßen ineinander (Abb. 86b). Das Zusammenfließen der Dichten (die Bildung einer homöopolaren Bindung) entspricht dem Valenzstrich H — H. Wenn ein Minimum der Dichte vorhanden ist, so fehlt eine solche Bindung.

Man kann zeigen, daß die Kräfte der homöopolaren Bindung Sättigungseigenschaften besitzen, ein Merkmal, das für Valenzkräfte charakteristisch ist. Fügen wir ein drittes H-Atom zum H_2-Molekül hinzu, so führt dieser Vorgang nicht zur Bildung von Austauschkräften zwischen den Elektronen des Moleküls und dem dritten Atom. Wir bezeichnen die Wellenfunktionen der Molekülelektronen [Elektronen der Atome (a) und (b)] mit $\Phi_s(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)\, S_a(s_1, s_2)$ und die Wellenfunktion des dritten Atoms (c) mit $\psi_c(\mathfrak{r}_3)\, S_{\frac{1}{2}}(s_3)$. Der Spin des dritten Elektrons möge längs der z-Achse gerichtet sein. Man könnte ebenso die entgegengesetzte Richtung wählen. Wichtig ist nur, daß der Spin des dritten Elektrons dem Spin eines der Molekülelektronen entgegengerichtet ist. Um die Funktion des ganzen Systems zu erhalten, muß aus $\Phi_s S_a$ und $\psi_c S^1/_2$ eine hinsichtlich der Teilchen antisymmetrische Funktion gebildet werden (unter Berücksichtigung des Pauliprinzips). Die einzige antisymmetrische Funktion, die sich aus $\Phi_s S_a$ und $\psi_c S^1/_2$ bilden läßt, ist

$$\left.\begin{aligned}\Phi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \mathfrak{r}_3, s_1, s_2, s_3) = \frac{1}{\sqrt{3}}\{&\Phi_s(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)\,\psi_c(\mathfrak{r}_3)\, S_a(s_1, s_2)\, S_{\frac{1}{2}}(s_3)\\ &+ \Phi_s(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_3)\,\psi_c(\mathfrak{r}_2)\, S_a(s_3, s_1)\, S_{\frac{1}{2}}(s_2)\\ &+ \Phi_s(\mathfrak{r}_2, \mathfrak{r}_3)\,\psi_c(\mathfrak{r}_1)\, S_a(s_2, s_3)\, S_{\frac{1}{2}}(s_1)\}.\end{aligned}\right\} \tag{126, 3}$$

Die Funktionen $S_a(s_1, s_2)$ haben nach (121, 13) die Form

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\{S_{\frac{1}{2}}(s_1)\, S_{-\frac{1}{2}}(s_2) - S_{\frac{1}{2}}(s_2) S_{-\frac{1}{2}}(s_1)\}.$$

Gehen wir von den Eigenschaften der Orthogonalität aus und normieren die Spinfunktionen $S_\alpha(s)\left(\alpha = \pm\frac{1}{2}\right)$ [s. (60, 7)], so erkennen wir, daß alle drei in der Überlagerung (126, 3) vorkommenden Spinfunktionen untereinander orthogonal sind. Nehmen wir daher $|\Phi|^2$ und summieren über die Werte $\left(\pm\frac{h}{2}\right)$ aller drei Spins, um die Wahrscheinlichkeit $w(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \mathfrak{r}_3)$ für die Lage der

Elektronen in der Umgebung der Punkte $\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \mathfrak{r}_3$ zu erhalten, dann bekommen wir

$$w(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \mathfrak{r}_3) = \sum_{s_1, s_2, s_3} |\Phi|^2 = \frac{1}{3}\{|\Phi_s(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2)|^2\, |\psi_c(\mathfrak{r}_3)|^2 + |\Phi_s(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_3)|^2\, |\psi_c(\mathfrak{r}_2)|^2 + |\Phi_s(\mathfrak{r}_2, \mathfrak{r}_3)|^2\, |\psi_c(\mathfrak{r}_1)|^2\}. \tag{126, 4}$$

Bezeichnen wir, wie im vorigen Paragraphen, die Ladungsdichte des im Atom (a) befindlichen Elektrons mit ϱ_a, die im Atom (b) mit ϱ_b und schließlich die im Atom (c) mit ϱ_c sowie die Austauschdichte mit ϱ_{ab}, so können wir unter Verwendung des Wertes von Φ_s [(125, 24′), (125, 11), (125, 11′)] die erhaltene Wahrscheinlichkeit für die Konfiguration der Elektronen folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned} w(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \mathfrak{r}_3) = \frac{1}{3}\{&[\varrho_a(r_1)\, \varrho_b(r_2) + 2\varrho_{ab}(r_1)\, \varrho_{ab}(r_2)]\, \varrho_c(r_3) \\ &+ [\varrho_a(r_1)\, \varrho_b(r_3) + 2\varrho_{ab}(r_1)\, \varrho_{ab}(r_3)]\, \varrho_c(r_2) \\ &+ [\varrho_a(r_2)\, \varrho_b(r_3) + 2\varrho_{ab}(r_2)\, \varrho_{ab}(r_3)]\, \varrho_c(r_1)\}, \end{aligned} \tag{126, 5}$$

wo

$$\varrho_a(r_1) = -e\psi_a^2(r_{1a}),\ \varrho_b(r_1) = -e\psi_b^2(r_{1b}),\ \varrho_c(r_1) = -e\psi_c^2(r_1) \tag{126, 6}$$

und

$$\varrho_{ab}(r_1) = -e\psi_a(r_{1a})\, \psi_b(r_{1b}). \tag{126, 6′}$$

Wir sehen an diesem Ausdruck, daß für das dritte Atom (c) keine Austauschdichte (der Form $\varrho_{ac}, \varrho_{bc}$) und folglich auch keine Austauschkräfte mit den das Molekül bildenden Atomen (a) und (b) entstehen. Das dritte Atom wird daher abgestoßen. Damit wird die Fähigkeit der Austauschkräfte zur Sättigung und die Gültigkeit der Gleichsetzung des Valenzstrichs mit dem Zusammenfluß der elektrischen Ladungsdichte der beiden Atome bewiesen.

Wir bemerken, daß eine strenge Grenze zwischen der homöopolaren und Ionenbindung nicht gezogen werden kann. Das sind nur zwei Grenzfälle. Im typischen Fall der homöopolaren Bindung ist die Ladung symmetrisch zwischen den beiden Atomen verteilt. Sind die Atome verschieden, so wird diese Symmetrie gestört. Wird die Symmetrie so stark gestört, daß sich die Elektronenladung vorwiegend um eines der Atome konzentriert, dann erhalten wir Ionenbindung.

§ 127. Die intramolekularen Dispersionskräfte

Wir haben oben die Valenzkräfte untersucht. Diese besitzen Sättigungseigenschaft, da sie mit der Spinrichtung der Elektronen verbunden sind. Außerdem wirken diese Kräfte auf kurze Abstände. Sie sind durch den Grad der Überlappung der Elektronendichten bestimmt, die zu den beiden aufeinander einwirkenden Atomen gehören. Da die elektrische Dichte mit wachsendem Abstand vom Atommittelpunkt exponentiell abnimmt, nehmen auch die Valenzkräfte mit wachsendem Abstand zwischen den Atomen exponentiell ab.

Außer diesen Valenzkräften wirken zwischen den Atomen und Molekülen noch besondere Kräfte, die stets den Charakter von Anziehungskräften besitzen. Das sind die ***intramolekularen Dispersionskräfte*** oder VAN DER WAALSschen *Kräfte*. Die bemerkenswerte Eigenschaft dieser Kräfte besteht darin, daß sie zwischen elektrisch neutralen Systemen und Systemen, die kein elektrisches Moment aufweisen, wirksam sind. So wirken sie z. B. zwischen Heliumatomen, in denen die Ladungsverteilung Kugelsymmetrie aufweist, so daß diese Atome weder ein Dipolmoment noch ein Quadrupolmoment, noch irgendein höheres elektrisches Moment besitzen. Die zweite wichtige Eigenschaft dieser Kräfte besteht darin, daß sie nicht von der Temperatur abhängen. Auch die Natur dieser Kräfte stellt sich als quantenhaft heraus.

Die VAN DER WAALSschen Kräfte lassen sich berechnen, wenn man die Wechselwirkung hinreichend voneinander entfernter Atome untersucht. Bei großen Abständen zwischen den Atomen sind die aus der ersten Näherung der Störungstheorie berechneten Valenzkräfte sehr klein. Dagegen läßt sich bei diesen Abständen nicht mehr die zweite Näherung vernachlässigen, in der die Deformation der Elektronenhüllen der Atome berücksichtigt wird. Das erklärt sich dadurch, daß die Korrekturen zur Wechselwirkungsenergie der Atome in zweiter Näherung mit steigendem Abstand R zwischen den Atomen proportional $\frac{1}{R^6}$ abnehmen, während die Energie der Valenzbindungen proportional $e^{-\frac{2R}{a}}$ abnimmt. Bei großen R erweist sich die zweite Näherung größer als die erste.

Führt man für große Abstände die Berechnung der Energie in zweiter Näherung durch, so kann man die VAN DER WAALSschen Kräfte berechnen. Wir wollen, ohne auf diese Berechnungen einzugehen, die Grundgedanken der Quantentheorie von den VAN DER WAALSschen Kräften an einem einfachen Beispiel erläutern, das eine genaue Lösung der Aufgabe zuläßt. An Stelle wirklicher Atome untersuchen wir zwei eindimensionale Oszillatoren mit der Eigenfrequenz ω_0 (ein solches Atommodell findet in der klassischen Dispersionstheorie Anwendung). Wir bezeichnen die Koordinate des Elektrons im ersten Atom mit x_1 und seinen Impuls mit p_1, die Koordinate des Elektrons im zweiten Atom mit x_2 und den Impuls mit p_2. Der Abstand zwischen den „Atomen" sei gleich R. Das elektrische Moment des ersten Atoms ist gleich ex_1, das des zweiten gleich ex_2. Ist der Abstand R zwischen diesen Atomen hinreichend groß, dann kann die Wechselwirkungsenergie dieser Atome als potentielle Energie der Wechselwirkung zweier Dipole mit den Momenten ex_1 und ex_2 dargestellt werden. Diese Energie ist

$$W = \frac{ex_1 \cdot ex_2}{R^3} = \frac{e^2}{R^3} x_1 x_2. \qquad (127,1)$$

Sind die Oszillatoren in Ruhe, so ist $x_1 = x_2 = 0$, und ihre Dipolmomente sind ebenfalls Null. Da außerdem beide „Atome" elektrisch neutral sind, so findet zwischen ihnen überhaupt keine Wechselwirkung statt.

Nach der klassischen Theorie tritt eine Wechselwirkung nur zwischen schwingenden Oszillatoren auf. Ohne auf die Berechnung einzugehen, können wir sagen, daß ihre Größe von der Temperatur T abhängen wird. Das geht bereits daraus klar hervor, daß bei $T = 0°$ abs. keine Schwingungen vorhanden sind und $x_1 = x_2 = 0$ ist. Ein anderes Ergebnis bringt die Quantenmechanik. Selbst beim absoluten Nullpunkt sind Nullpunktsschwingungen vorhanden, die dazu führen, daß die mittlere Wechselwirkungsenergie der von uns untersuchten Oszillatoren nicht Null wird.

Um diese Energie zu berechnen, greifen wir auf die Berechnungen des § 109 zurück, wo der uns interessierende Fall der Wechselwirkung zweier eindimensionaler Oszillatoren mit der Frequenz ω_0 und der Masse μ behandelt wurde. Die Wechselwirkungsenergie der Oszillatoren wurde als $\lambda x_1 x_2$ angenommen [s. (109, 1)]. In unserem Fall wird die Wechselwirkungsenergie der Oszillatoren durch die Formel (127, 1) ausgedrückt. Setzen wir also in den Formeln des § 109

$$\lambda = \frac{e^2}{R^3}, \tag{127, 2}$$

so können wir alle Ergebnisse dieses Paragraphen verwerten. Uns interessiert hier die kleinste Energie, die Nullpunktsenergie der Oszillatoren. Sie ist

$$E_0 = \frac{h\omega_1}{2} + \frac{h\omega_2}{2} = \frac{h}{2}(\omega_1 + \omega_2), \tag{127, 3}$$

wo ω_1 und ω_2 aus der Formel (109, 5) bestimmt werden:

$$\omega_1^2 = \omega_0^2 + \frac{\lambda}{\mu}, \quad \omega_2^2 = \omega_0^2 - \frac{\lambda}{\mu}.$$

Daraus finden wir, wenn wir $\omega_0^2 \gg \frac{\lambda}{\mu}$ annehmen,

$$\omega_1 = \omega_0\left[1 + \frac{\lambda}{2\mu\,\omega_0^2} - \frac{1}{8}\left(\frac{\lambda}{\mu\,\omega_0^2}\right)^2 + \cdots\right],$$

$$\omega_2 = \omega_0\left[1 - \frac{\lambda}{2\mu\,\omega_0^2} - \frac{1}{8}\left(\frac{\lambda}{\mu\,\omega_0^2}\right)^2 + \cdots\right]$$

und folglich

$$\omega_1 + \omega_2 = 2\,\omega_0 - \frac{1}{4}\,\frac{\lambda^2}{\mu^2\,\omega_0^3}. \tag{127, 4}$$

Berücksichtigen wir den Wert von λ in unserem Fall (127, 2), so finden wir aus (127, 3) und (127, 4) die Nullpunktsenergie zweier in Wechselwirkung stehender Oszillatoren als

$$E_0(R) = h\,\omega_0 - \frac{h}{8}\,\frac{e^4}{\mu^2\,\omega_0^3}\cdot\frac{1}{R^6} + \cdots. \tag{127, 5}$$

Wir sehen, daß die Nullpunktsenergie eine Funktion des Abstands R zwischen den Oszillatoren – den „Atomen" – ist und somit die Rolle der potentiellen Wechselwirkungsenergie dieser beiden „Atome" spielt.

Lassen wir die unwesentliche additive Konstante $h\,\omega_0$ fort, so erhalten wir für diese Energie den Ausdruck

$$U(R) = -\frac{h}{8}\,\frac{e^4}{\mu^2\,\omega_0^3}\cdot\frac{1}{R^6}. \qquad (127,\,6)$$

Wir sehen, daß diese Energie durch Anziehungskräfte (Minuszeichen!) bedingt ist. Diese Kräfte können als die VAN DER WAALSschen Kräfte für unsere idealisierten Atome betrachtet werden. Ihre Quantennatur geht schon daraus hervor, daß bei $h = 0$ auch $U = 0$ wird, so daß im Grenzfall der klassischen Mechanik diese Kräfte verschwinden.

Somit ist die VAN DER WAALS*sche Anziehung die Folge der Verringerung der Nullpunktsenergie bei der Annäherung der Oszillatoren.* Wir können die Formel (127, 6) umformen, indem wir den Koeffizienten β der atomaren Polarisierbarkeit im konstanten Feld einführen. Wir wissen aus der Dispersionstheorie, daß der Koeffizient der atomaren Polarisierbarkeit für einen Oszillator mit der Masse μ und Frequenz ω_0 (§ 92)[1]

$$\beta = \frac{e^2}{\mu}\cdot\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}$$

ist.

Setzen wir hier $\omega = 0$, so erhalten wir den Koeffizienten der Polarisierbarkeit im konstanten Feld:

$$\beta = \frac{e^2}{\mu\,\omega_0^2}. \qquad (127,\,7)$$

Setzen wir ihn in die Formel für die potentielle Energie der VAN DER WAALSschen Kräfte (127, 6) ein, dann bekommen wir

$$U(R) = -\frac{\varepsilon}{8}\,\beta^2\,\frac{1}{R^6}, \qquad (127,\,8)$$

wo

$$\varepsilon = h\,\omega_0. \qquad (127,\,9)$$

Da die Formel der VAN DER WAALSschen Kräfte den sich aus der Dispersionstheorie ergebenden Polarisierbarkeitskoeffizienten enthält, werden diese Kräfte in letzter Zeit als *Dispersionskräfte* bezeichnet.

Die in zweiter Näherung für wirkliche Atome durchgeführte Berechnung gelangt im wesentlichen zum gleichen Ergebnis, das wir nach (127, 8) für das Atommodell in Gestalt eines linearen Oszillators erhielten. Die quanten-

---

[1]) Das ist die klassische Formel. Die quantenmechanische Formel (92,5) führt zum gleichen Ergebnis. Wir erhalten dieses Ergebnis, wenn wir die Matrix x_{nk} für die Koordinate des Oszillators und die Formel (92, 25) anwenden.

theoretische Formel für die potentielle Energie der VAN DER WAALSschen Kräfte lautet für wirkliche Atome

$$U(R) = -k\frac{I\beta^2}{R^6}, \tag{127, 10}$$

wo β die atomare Polarisierbarkeit im konstanten Feld, I das Ionisationspotential des Atoms und k einen gewissen Zahlenkoeffizienten bedeutet, der der Größenordnung nach gleich eins ist. Dieser Ausdruck für die VAN DER WAALSsche Wechselwirkung stimmt gut mit den Versuchsergebnissen überein, die wir erhalten, wenn wir bei Gasen die Abweichung vom CLAPEYRONschen Gesetz untersuchen.[1])

§ 128. Die Rolle des Kernspins in zweiatomigen Molekülen

Die Atomkerne besitzen einen Spin und ein magnetisches Moment.[2]) Die Wellenfunktion der Kerne hängt nicht nur von den Koordinaten der Kerne, sondern auch von ihren Spins s_{z1}, s_{z2} ab. Wählen wir als Koordinaten die Relativkoordinaten r_{12} der Kerne (im Polarkoordinatensystem r, ϑ, φ) und vernachlässigen die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment der Kerne und ihrer Bewegung, so können wir die Wellenfunktion der Kerne folgendermaßen schreiben:

$$\Psi(r_{12}, s_{z1}, s_{z2}) = R_{nl}(r)\, P_l(\cos)\delta\, S(s_{z1}, s_{z2}). \tag{128, 1}$$

Die Funktion $R_{nl}(r)$ beschreibt die Schwingung der Kerne, die Funktion P_l die Rotation (wir setzen die Zahl $m = 0$, da uns jetzt die Raumorientierung der Moleküle nicht interessiert) und die Funktion S schließlich den Zustand der Kernspins. Nach dem Identitätsprinzip muß die Funktion im Fall gleicher Kerne (gleicher Isotopen) symmetrisch oder antisymmetrisch sein, je nachdem, ob die Kerne einen ganz- oder halbzahligen Spin haben.

Wir untersuchen den letzteren Fall, der im H_2-Molekül vorliegt, dessen beide Kerne Protonen sind. Dann muß die Funktion Ψ antisymmetrisch in bezug auf die Vertauschung der Protonen sein. Die Vertauschung der Protonen entspricht der Inversion der Relativkoordinaten $\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2$. Das Vorzeichen von R_{nl} (r) ändert sich dabei nicht. Die Parität des Zustandes in bezug auf die Teilchenkoordinaten wird durch die Bahndrehimpulsquantenzahl l bestimmt (vgl. § 25, § 107). Die Energieniveaus des Moleküls heißen gerade (ungerade) Terme, wenn l gerade (ungerade) ist.

Da die Gesamtfunktion antisymmetrisch ist, hängt die Parität der Terme von der gegenseitigen Orientierung der Spins ab. Wir betrachten die beiden möglichen Orientierungen:

1. Die Kernspins sind parallel. Dann ist $S = S_s$ eine symmetrische Funktion, und folglich muß die Funktion P_l ungerade sein. Daher kann das

[1]) Siehe [4], § 65. Dort ist auch eine Literaturübersicht angeführt.

[2]) Das magnetische Moment der Kerne wird in Einheiten des BOHRschen Kernmagnetons gemessen (vgl. § 63). Ein BOHRsches Kernmagneton beträgt den 1842ten Teil des BOHRschen Magnetons.

H_2-Molekül, das parallele Kernspins besitzt („Orthowasserstoff"), nur eine ungerade Bahnzahl l haben. Sein niedrigster Zustand entspricht übrigens dem mit $l = 1$.

2. Die Kernspins sind antiparallel. Dann ist $S = S_a$ eine antisymmetrische Spinfunktion, und P_l muß demzufolge gerade sein. Das H_2-Molekül mit antiparallelen Kernspins („Parawasserstoff") kann daher nur eine gerade Bahnzahl l besitzen. Sein niedrigster Zustand ist $l = 0$.

Der Kernspin hat somit infolge des PAULIprinzips eine bedeutende indirekte Wirkung auf die Bahnbewegung der Kerne im Molekül. Dieser Einfluß tritt in der Aufeinanderfolge der Intensitäten in den Rotationsspektren der Moleküle und in ihrer Wärmekapazität auf.[1])

Mit der letztgenannten Erscheinung wollen wir uns im folgenden befassen. Wir nehmen an, es habe sich ein Wärmegleichgewicht bei so niedriger Temperatur eingestellt, daß die Rotation eingefroren ist (vgl. § 54). Dann wird sich der Wasserstoff im Zustand des Parawasserstoffs befinden ($l = 0$). Wird jetzt dieser Wasserstoff erwärmt, so ist die Wahrscheinlichkeit einer Richtungsänderung der Kernspins bei Molekülzusammenstößen sehr gering (infolge der geringen Wechselwirkung mit dem kleinen magnetischen Moment der Kerne). Daher wird der Wasserstoff trotz der Zusammenstöße im Parazustand bleiben und die Wärmekapazität hinsichtlich der Rotation durch die Übergänge $l = 0 \to l = 2 \to l = 4 \ldots$ bestimmt sein.

Läßt man jedoch den Wasserstoff bei dieser erhöhten Temperatur stehen (dazu sind viele Tage erforderlich), dann haben die Kernspins Zeit, sich umzustellen. Neben dem Parawasserstoff wird auch Orthowasserstoff entstehen. Dann werden auch Übergänge der Art $l = 1 \to l = 3 \to l = 5 \ldots$ möglich sein. Da die Änderung der Rotationsenergie (J = Rotationskonstante)

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2J} \cdot \left\{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(l' + \frac{1}{2}\right)^2\right\}$$

für gerade und ungerade l verschieden ist, so sind die Wärmekapazitäten des Para- und des Orthowasserstoffs verschieden. Demzufolge ist der langsame Prozeß der Herstellung eines Gleichgewichts zwischen Para- und Orthowasserstoff von einer Änderung der Wärmekapazität des Wasserstoffs begleitet.

Beim Gleichgewicht ist die Zahl der Orthowasserstoffmoleküle dreimal so groß wie die Zahl der Parawasserstoffmoleküle (da für parallele Spins drei symmetrische Funktionen S_s, für antiparallele nur eine antisymmetrische S_a zur Verfügung stehen, vgl. § 125). Daher stellt der Wasserstoff normal ein Gemisch von Ortho- und Parawasserstoff im Verhältnis 3 : 1 dar.

Diese überraschende Erscheinung von der Änderung der Wärmekapazität des Wasserstoffs kann durch die Quantenmechanik nicht nur qualitativ erklärt, sondern auch quantitativ in voller Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnet werden.[2])

[1]) Die Intensitäten in Molekülspektren siehe [42, 33] sowie Кондратьев, В.Н.: Структура атомов и молекул (KONDRATJEW, W. N.: Struktur der Atome und Moleküle), Moskau 1946.

[2]) Siehe [33, 20].

XXIII. Die magnetischen Erscheinungen

§ 129. Der Paramagnetismus und Diamagnetismus der Atome

Die wichtigste Aufgabe der Atommechanik auf dem Gebiet der magnetischen Erscheinungen ist die Berechnung der magnetischen Momente für die Atome, die sich in einem äußeren magnetischen Feld befinden. Wir haben bereits in elementarer Weise das magnetische Moment der Bahnströme im Atom berechnet (§ 53). Wir wenden uns jetzt den allgemeinen Methoden zu.

Allgemein können die Operatoren für die Komponenten des magnetischen Moments als Differentialquotienten (mit entgegengesetztem Vorzeichen) des Operators der Gesamtenergie (genauer: des HAMILTONoperators) nach den Komponenten der Feldstärke $\mathfrak{H}(H_x, H_y, H_z)$ definiert werden:

$$\mathfrak{M}_x = -\frac{\partial H}{\partial H_x}, \quad \mathfrak{M}_y = -\frac{\partial H}{\partial H_y}, \quad \mathfrak{M}_z = -\frac{\partial H}{\partial H_z}. \tag{129, 1}$$

Insbesondere wird ein Elektron im Magnetfeld durch folgenden HAMILTON-operator beschrieben:

$$H = \frac{1}{2\mu}\left(\mathfrak{p} + \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2 + U(r) + \frac{e}{\mu c}\mathfrak{s}\mathfrak{H}. \tag{129, 2}$$

(Das Pluszeichen vor dem Vektorpotential $\mathfrak{A}$ ist deshalb gewählt, weil die Elektronenladung $-e$ ist.) Jetzt legen wir die z-Achse in Richtung des Magnetfeldes und wählen das Vektorpotential $\mathfrak{A}(A_x, A_y, A_z)$ in der Form

$$A_x = -\frac{H}{2}y, \quad A_y = \frac{H}{2}x, \quad A_z = 0. \tag{129, 3}$$

Differenzieren wir H nach H_z, so finden wir

$$\mathfrak{M}_z = -\frac{e}{2\mu c}\left[\left(p_y + \frac{e}{c}A_y\right)x - \left(p_x + \frac{e}{c}A_x\right)y\right] - \frac{e}{\mu c}s_z. \tag{129, 4}$$

Der in der eckigen Klammer stehende Operator ist der Operator der z-Komponente des gewöhnlichen Impulses[1]). Ferner ist $p_y x - p_x y$ der Operator der

---

[1]) Wir erinnern daran, daß im Magnetfeld der Operator der Geschwindigkeit nicht $\frac{1}{\mu}\mathfrak{p}$, sondern $\frac{1}{\mu}\left(\mathfrak{p} + \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)$ ist.

z-Komponente des verallgemeinerten Drehimpulses. Unter Benutzung von (129, 3) stellen wir (129, 4) in folgender Form dar:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{M}_z &= -\frac{e}{2\mu c}(m_z + 2s_z) - \frac{e^2 H}{4\mu c^2}(x^2 + y^2)\\ &= -\frac{e}{2\mu c}(j_z + s_z) - \frac{e^2 H}{4\mu c^2}(x^2 + y^2).\end{aligned}\right\} \qquad (129,\ 5)$$

Wir wir sehen, besteht der Operator aus zwei Teilen: einem, der nicht vom Magnetfeld abhängt, und einem, der von ihm abhängt. Wir wollen sie getrennt untersuchen. Der erste Teil

$$\mathfrak{M}'_z = -\frac{e}{2\mu c}(j_z + s_z) \qquad (129,\ 6)$$

besitzt Eigenwerte, die wir bereits in der Theorie des ZEEMANeffekts fanden. Für die Störungsenergie im Magnetfeld gilt $W = -H\,\mathfrak{M}'_z$. Die Eigenwerte des Operators W sind verschieden, je nachdem, ob wir es mit starken Magnetfeldern (normaler ZEEMANeffekt) oder mit schwachen (anormaler ZEEMANeffekt) zu tun haben. Im letzteren Falle sind die Eigenwerte von W durch die Formel (74, 23) gegeben. Diese Eigenwerte unterscheiden sich von den Eigenwerten von $\mathfrak{M}_z$ durch den Faktor $-H$. Daher finden wir aus (74, 23)

$$\mathfrak{M}'_z = -\frac{he}{2\mu c}\, m_j \left\{1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + l_s(l_s+1)}{2j(j+1)}\right\}, \qquad (129,\ 7)$$

wo m_j die magnetische Quantenzahl, j die den mechanischen Drehimpuls bestimmende Zahl, l das Bahn- und l_s das Spinmoment bedeuten. Die potentielle Energie dieses Moments im äußeren Magnetfeld ist gerade W. Sie kann sowohl positive als auch negative Werte annehmen, je nach dem Wert von

$$m_j = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \ldots, \pm j.$$

Beim thermodynamischen Gleichgewicht werden die negativen Werte von W bevorzugt sein und damit die positiven Werte von $\mathfrak{M}'_z$. Das Ergebnis ist ein mittleres, mit dem Feld gerichtetes Moment, d. h. der Fall des *Paramagnetismus*. Wesentlich ist, daß $\mathfrak{M}'_z$ nicht Null sein kann. *Folglich sind Atome mit einem Elektron stets paramagnetisch.* Das zweite Glied in (129, 5)

$$\mathfrak{M}''_z = -\frac{e^2 H}{4\mu c^2}(x^2 + y^2) \qquad (129,\ 8)$$

stellt ein magnetisches Moment dar, das (wie unmittelbar einzusehen ist) stets dem Felde entgegengerichtet ist. Dieses Moment bedingt also den *Diamagnetismus*. Es kann nie Null sein, da $x^2 + y^2 > 0$. Daher zeigen alle Atome den diamagnetischen Effekt. Es ist aber leicht zu erkennen, daß das Moment $\mathfrak{M}''_z$ bedeutend kleiner als das Moment $\mathfrak{M}'_z$ ist; es kann im Vergleich zum letzteren

vernachlässigt werden. In der Tat ist $\mathfrak{M}'_z$ von der Größenordnung $\frac{eh}{2\mu c}$, während $\mathfrak{M}''_z \approx \frac{e^2 H}{2\mu c^2} a^2$ ist, wo a die lineare Ausdehnung des Atoms angibt. $\mathfrak{M}'_z \gg \mathfrak{M}''_z$ gilt für alle Felder H, für die

$$H \ll \frac{e}{a^2} \frac{hc}{e^2} = 137 \frac{e}{a^2}. \tag{129, 9}$$

Alle praktisch erreichbaren Felder entsprechen dieser Bedingung.

Ist die Elektronenzahl im Atom gerade, so kann das Gesamtimpulsmoment Null werden. Damit zugleich wird auch das magnetische Moment $\mathfrak{M}'_z$, das den Paramagnetismus bedingt, gleich Null. Ein solches Atom ist *diamagnetisch*. So ist z. B. im Heliumatom, wie wir wissen, das Bahnmoment im Grundzustand gleich Null und das Spinmoment wegen der entgegengesetzten Spinrichtung kompensiert. Daher ist $\mathfrak{M}'_z = 0$. Helium muß diamagnetisch sein, was auch wirklich beobachtet wird. Man kann die diamagnetische Suszeptibilität des Heliums berechnen, wenn man berücksichtigt, daß für zwei Elektronen

$$\mathfrak{M}''_z = -\frac{e^2 H}{4\mu c^2} \left\{\overline{x_1^2 + y_1^2} + \overline{x_2^2 + y_2^2}\right\} \tag{129, 10}$$

ist. Die Mittelwerte $\overline{x_1^2}$, $\overline{y_1^2}$, $\overline{x_2^2}$, $\overline{y_2^2}$ sind infolge der Kugelsymmetrie des Grundzustands im Heliumatom und der Elektronensymmetrie einander gleich, und zwar gleich $\frac{\overline{r^2}}{3}$, wo $\overline{r^2}$ das mittlere Quadrat des Radiusvektors ist. Somit gilt

$$\mathfrak{M}''_z = -\frac{e^2 H}{4\mu c^2} \frac{4}{3} \overline{r^2}.$$

Die diamagnetische Suszeptibilität ist, auf ein Atom bezogen, gleich

$$\chi = \frac{\partial \mathfrak{M}''_z}{\partial H} = -\frac{e^2}{3\mu c^2} \overline{r^2}. \tag{129, 11}$$

Mit Hilfe der Wellenfunktionen (122, 23) für die Elektronen des Heliumatoms lassen sich der Mittelwert $\overline{r^2}$ und der Zahlenwert der magnetischen Suszeptibilität berechnen.

Die Berechnung von χ mit Hilfe der Wellenfunktionen ergibt $\chi = -1{,}87 \cdot 10^{-6}$. Der experimentell ermittelte Wert ist $\chi = -1{,}88 \cdot 10^{-6}$. Wir bemerken, daß der Ausdruck (129, 8) für das diamagnetische Moment mit dem übereinstimmt, den man nach der klassischen Elektronentheorie erhält.[1]) Aber nur die Quantentheorie ermöglicht die Berechnung von $\overline{x^2 + y^2}$. Sie geht dabei von den Konstanten aus, die das Atom charakterisieren.

[1]) Vgl. [2].

Ist ein Atom mit mehreren Elektronen gegeben, dann erhalten wir an Stelle von (129, 7) nach dem im § 105 Dargelegten [s. Formel (105, 33)]

$$\mathfrak{M}_z' = -\frac{he}{2\mu c} m_j \left\{1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{J(J+1)}\right\}, \qquad (129, 12)$$

wo J die Zahl ist, die das Gesamtmoment des Impulses sämtlicher Elektronen, L die Zahl, die das gesamte Bahnmoment, und S die Zahl, die das gesamte Spinmoment bestimmt. $|m_j| \leqslant J$ bestimmt die Projektion des Gesamtmoments auf das Magnetfeld. Ist $J = 0$, was nur bei Atomen mit gerader Elektronenzahl vorkommen kann, so ist $\mathfrak{M}_z' = 0$, und das Atom wird diamagnetisch sein, wobei

$$\mathfrak{M}_z'' = -\frac{e^2 H}{4\mu c^2} \sum_{k=1}^{N} \overline{(x_k^2 + y_k^2)}. \qquad (129, 13)$$

Dabei bedeutet N die Zahl der Elektronen. Ist $J \neq 0$, dann kann die Größe $\mathfrak{M}_z''$ gegenüber $\mathfrak{M}_z'$ vernachlässigt werden. Atome mit $J \neq 0$ sind paramagnetisch.

§ 130. Der Ferromagnetismus

Die Ursache für den permanenten Magnetismus ferromagnetischer Substanzen war lange unklar. Das Wesen der Erscheinung besteht bekanntlich darin, daß ferromagnetische Körper auch bei fehlendem äußeren Magnetfeld $\mathfrak{H}$ magnetisch bleiben können. Zur Erklärung der Eigenschaften der Ferromagnetika hat Weiss eine Theorie vorgeschlagen, die den permanenten Magnetismus durch ein inneres Magnetfeld $\mathfrak{H}_i$ erklärt, das die Elementarmagnete auch bei fehlendem äußeren Feld zur Orientierung veranlaßt.

Die Theorie von Weiss ermöglichte die Erklärung vieler Eigenschaften der Ferromagnetika, aber die Herkunft des inneren Feldes $\mathfrak{H}_i$ blieb ungeklärt.

Um die Weisssche Theorie mit der Erfahrung in Einklang zu bringen, muß angenommen werden, daß das Feld $\mathfrak{H}_i$ eine sehr große Stärke, nämlich 10^6 Oe, besitzt. Unmittelbare Versuche[1]) zeigen, daß ein solches Feld innerhalb des Ferromagnetikums in Wirklichkeit gar nicht existiert. Heisenberg gelang der Nachweis, daß die Kräfte, welche die Elementarmagnete orientieren, Austauschkräfte sind. Damit war die Natur des rätselhaften Weissschen Feldes erklärt. Heisenberg nimmt in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von Einstein und de Haas (s. § 58) an, daß die Magnetisierung ferromagnetischer Körper nicht durch die Bahnbewegung der Elektronen, sondern durch das magnetische Spinmoment bedingt ist. Ferner entsteht der Ferromagnetismus offenbar nicht durch die Valenzelektronen (die „Leitungselektronen"), sondern wird bedingt durch die nichtabgeschlossenen inneren Schalen der Atome der Ferromagnetika (s. die Verteilung der Elektronen im Fe, Ni und Co in der Tabelle auf S. 508).

---

[1]) Dorfmann ließ ein Bündel rascher Elektronen durch eine magnetisierte ferromagnetische Folie hindurchgehen. Ein Feld von 10^6 Oe hätte die Elektronen ablenken müssen, was jedoch nicht beobachtet wurde.

Wir wollen annehmen, in jedem der den Kristall bildenden Atome wäre nur ein einziges solches Elektron vorhanden. Die Wechselwirkung dieses Elektrons mit den benachbarten Atomen kann als klein angenommen und daher die Wellenfunktion aller den Ferromagnetismus verursachenden Elektronen (Gesamtzahl N) als ein System von nicht in Wechselwirkung stehenden Elektronen betrachtet werden.

Um die Zustände zu numerieren, bemerken wir, daß die Lage der Atommittelpunkte im Kristall (die Gitterpunkte) durch den Vektor

$$\mathfrak{r} = n_1 \mathfrak{a}_1 + n_2 \mathfrak{a}_2 + n_3 \mathfrak{a}_3 \tag{130, 1}$$

bestimmt wird, wo n_1, n_2, n_3 ganze Zahlen und $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$ und $\mathfrak{a}_3$ die Grundvektoren des Gitters („einfaches Translationstripel") sind. Die Lage eines jeden Atoms wird somit durch die drei Zahlen n_1, n_2, n_3 bestimmt. Der Kürze halber wollen wir diese drei Zahlen durch einen Buchstaben n bezeichnen und n die Nummer des Atoms nennen. Die Wellenfunktion des Elektrons k im Atom n sei

$$\Phi_n(\mathfrak{r}_k, s_{zk}) = \psi_n(\mathfrak{r}_k)\, S_\alpha(s_{zk}),$$

wo $S_\alpha(s_{zk})$ die Spinfunktion ist.

Da wir die Wechselwirkung mit den benachbarten Atomen vernachlässigen, wird die gesamte Wellenfunktion des Kristalls eine antisymmetrische Linearkombination der Form (117, 6′) aus den Produkten der den einzelnen Elektronen zugehörigen Funktionen Φ_n sein. Die Wahl der Vorzeichen von α $\left(+\frac{1}{2}\right.$ oder $\left.-\frac{1}{2}\right)$ bei jeder der S_α-Funktionen bedeutet die Wahl einer entsprechenden Verteilung der (längs oder entgegen der z-Achse gerichteten) Spins der Atome im Kristall. Stehen die Spins aller Elektronen in einer Richtung, z. B. der z-Achse, so haben wir es mit einer *vollständigen Sättigung* (Maximum der Magnetisierung) zu tun.

Wir untersuchen einen Zustand, bei dem sämtliche Spins in Richtung der z-Achse liegen, mit Ausnahme eines einzigen, der ihr entgegengesetzt gerichtet ist. Dieser Spin möge zum Atom mit der Nummer l gehören. Dann hat, nach dem oben Gesagten, die Wellenfunktion Ψ aller N Elektronen die Form

$$\left.\begin{aligned}\Psi_l = \sum_P (\pm 1)\, P \psi_1(\mathfrak{r}_1)\, S_{+\frac{1}{2}}(s_{z_1})\, \psi_2(\mathfrak{r}_2)\, S_{+\frac{1}{2}}(s_{z_2}) \ldots \psi_l(\mathfrak{r}_l)\, S_{-\frac{1}{2}}(s_{zl})\\ \ldots \psi_N(\mathfrak{r}_N)\, S_{+\frac{1}{2}}(s_{zN}).\end{aligned}\right\} \tag{130, 2}$$

Jetzt berücksichtigen wir die Wechselwirkung der Elektronen mit den Nachbaratomen. Dazu wenden wir die Störungstheorie an. Wir haben es mit einem Fall von Entartung zu tun, da das Elektron mit dem gegen die z-Achse gerichteten Spin sich offenbar in jedem Atom befinden kann. Die richtige Funktion der nullten Näherung wird daher eine lineare Überlagerung der Ψ_l sein:

$$\Psi = \sum_{l'=1} a_{l'} \Psi_{l'}, \tag{130, 3}$$

wobei die Amplituden $a_{l'}$ noch bestimmt werden müssen. Dazu bemerken

wir, daß der Operator H der Gesamtenergie der Elektronen

$$H = H^0 + \sum_{n>m=1}^{N} \frac{e^2}{r_{nm}} + \sum_{n>m=1}^{N} U_n(r_m) \tag{130, 4}$$

ist, worin

$$H^0 = \sum_{n=1}^{N} H_n(r_n), \quad H_n(r_n) = -\frac{h^2}{2\mu} \nabla_n^2 + U_n(r_n). \tag{130, 5}$$

H_n ist der Operator der Gesamtenergie des Elektrons n, das sich im Atom n befindet, $\frac{e^2}{r_{nm}}$ die Wechselwirkungsenergie zwischen den Elektronen n und m und $U_n(r_m)$ die Wechselwirkungsenergie des Elektrons m mit dem Ion n $(n \neq m)$. Wir betrachten alle Glieder in H mit Ausnahme von H^0 als Störung. Setzen wir in die SCHRÖDINGERgleichung $H\Psi = E\Psi$ an Stelle von Ψ die genäherte Funktion (130, 3) ein und berücksichtigen, daß

$$H_n(r_n)\, \psi_n(\mathfrak{r}_n) = E_0 \psi_n(\mathfrak{r}_n), \tag{130, 6}$$

wo E_0 die Elektronenenergie im Atom ist, so erhalten wir

$$N E_0 \sum_{l'} a_{l'} \Psi_{l'} + \left[\sum_{n>m=1}^{N} \left(\frac{e^2}{r_{mn}} + U_n(r_m)\right)\right] \sum_{l'} a_{l'} \Psi_{l'} = E \cdot \sum_{l'} a_{l'} \Psi_{l'}. \tag{130, 7}$$

Nun multiplizieren wir diese Gleichung mit Ψ_l^*, integrieren dann über die Koordinaten sämtlicher Elektronen und summieren über die beiden Spinwerte $s_z = \pm \frac{h}{2}$ eines jeden Elektrons. Dabei sehen wir die zu den verschiedenen Atomen gehörenden Funktionen $\psi_n(\mathfrak{r})$ und $\psi_m(\mathfrak{r})$ als orthogonal an.[1] Ferner muß bei der Spinsummation die Orthogonalität der Funktionen $S(s_z)$ berücksichtigt werden (vgl. § 60). Als Endergebnis erhalten wir an Stelle von (130, 7)

$$N \cdot E_0 \cdot a_l + \sum_{l'} I_{ll'} \cdot [a_{l'} - a_l] = E a_{l'}, \tag{130, 8}$$

wo $I_{ll'}$ das Austauschintegral (das Matrixelement der Störungsenergie)

$$\left.\begin{aligned} I_{ll'} = \frac{1}{2} \int & \psi_l(\mathfrak{r}_1)\, \psi_{l'}(\mathfrak{r}_2)\, \psi_l^*(\mathfrak{r}_2)\, \psi_{l'}^*(\mathfrak{r}_1) \\ & \times \left\{\frac{2e^2}{r_{12}} + U_l(r_1) + U_{l'}(r_2) + U_{l'}(r_1) + U_l(r_2)\right\} d\tau_1\, d\tau_2 \end{aligned}\right\} \tag{130, 9}$$

ist.

Die Wellenfunktionen $\psi_l(\mathfrak{r})$ nehmen mit wachsendem Abstand r vom Atommittelpunkt rasch ab. Das Austauschintegral $I_{ll'}$ nimmt daher ebenfalls rasch mit wachsendem Abstand zwischen den Atomen l und l' ab. Demzufolge können wir uns bei der Lösung der Gleichungen (130, 8) mit den auf

[1]) In Wirklichkeit sind sie nur genähert orthogonal.

die benachbarten Atome bezüglichen Matrixelementen von $I_{ll'}$ begnügen. Da in einem Kristall alle benachbarten Atome gleichberechtigt sind, besitzt das Austauschintegral für sie den einzigen Wert I. Wir können also die Gleichungen (130, 8) auch wie folgt schreiben:

$$(E - NE_0)\, a_l + I \sum_{l'} (a_l - a_{l'}) = 0, \qquad (130, 9')$$

wo die Summe sich über die dem Atom l benachbarten Atome l' erstreckt. Die Anzahl der nächsten Nachbarn und ihre Verteilung hängt vom Typus des Kristallgitters ab. Für ein einfaches kubisches Gitter besitzen die dem Atom l (l_1, l_2, l_3) benachbarten Atome die Zahlen l' gleich $l_1 \pm 1, l_2, l_3$; $l_1, l_2 \pm 1, l_3$; $l_1, l_2, l_3 \pm 1$.

Man erkennt leicht, daß die Gleichungen (130, 9′) durch die Substitution

$$a_l = a_{l_1 l_2 l_3} = \text{const} \cdot e^{i(q_1 l_1 + q_2 l_2 + q_3 l_3)} \qquad (130, 10)$$

zu lösen sind, wo q_1, q_2, q_3 gewisse dimensionslose Größen darstellen; denn die Substitution von (130, 10) in (130, 9′) ergibt

$$E - NE_0 = 2I[3 - \cos q_1 - \cos q_2 - \cos q_3]. \qquad (130, 11)$$

Daraus folgt

$$E(q_1, q_2, q_3) = NE_0 + 2I[3 - \cos q_1 - \cos q_2 - \cos q_3]. \qquad (130, 12)$$

Wir bemerken, daß $l_1 a, l_2 a, l_3 a$, wo a die Gitterkonstante bedeutet, die Koordinaten der Gitterpunkte sind, und erkennen, daß (130, 10) als ebene Welle mit dem Wellenvektor $\mathfrak{k} = \frac{\mathfrak{q}}{a} = \left(\frac{q_1}{a}, \frac{q_2}{a}, \frac{q_3}{a}\right)$ betrachtet werden kann. Die Wahrscheinlichkeit, einen der z-Achse entgegengerichteten Spin zu finden, ist $|a_l|^2 = \text{const}$, d.h., alle Spinzustände sind gleich wahrscheinlich. Die Amplituden a_l, die den Spinzustand bestimmen, sind somit analog der Wellenfunktion eines sich frei bewegenden Teilchens, das einen gegebenen Impuls besitzt. Diese Analogie wird noch dadurch verstärkt, daß zum mindesten für kleine $\mathfrak{k}$ die Energie (130, 12) auch wie folgt geschrieben werden kann:

$$E = \text{const} + \frac{\hbar^2}{2\mu^*} k^2 + \cdots, \qquad (130, 13)$$

wo $\frac{\hbar^2}{2\mu^*} = I a^2$, d.h., E stimmt mit dem Energieausdruck für ein freies Teilchen überein. Die Größe μ^* kann als *effektive Masse* angesehen werden. Infolge dieser Analogie zwischen der Verteilung eines Spins bestimmter Orientierung in einem Kristall und der Bewegung des freien Teilchens wird (130, 10) auch *Spinwelle* genannt.

Sind im Kristall nicht ein, sondern mehrere (r) der z-Achse entgegengerichtete Spins vorhanden, so erfolgt die Berechnung in gleicher Weise, wird aber dadurch kompliziert, daß beim Vorhandensein mehrerer antiparallel zur z-Achse gerichteter Spins Paare benachbarter Atome mit antiparallel zur z-Achse gerichteten Spins vorkommen können. Aber wenn r klein ist, werden diese Fälle

selten eintreten, und die Gesamtlösung kann als eine Gesamtheit nicht in Wechselwirkung stehender Spinwellen der Form (130, 10) (oder, vom korpuskularen Standpunkt aus, als „Spingas") betrachtet werden. Die Energie ist dann die Summe der Energien sämtlicher Spinwellen. Bezeichnen wir den Vektor q für die k-te Spinwelle mit q_k, so ist die Gesamtenergie des Spingases

$$E = NE_0 + 2I \sum_{k=1}^{r} [3 - \cos q_{1k} - \cos q_{2k} - \cos q_{3k}]. \qquad (130, 14)$$

Aus dieser Formel folgt, daß bei negativem I kein Ferromagnetismus auftreten kann, daß bei $I < 0$ die Energie beim größten r ein Minimum aufweist. Bei thermischem Gleichgewicht werden daher die ursprünglichen gleichen Orientierungen der Spins bestrebt sein, durcheinander zu geraten. Bei positivem Austauschintegral dagegen wird das Energieminimum bei kleinstem r erreicht, so daß, wenn ein Teil der Spins der z-Achse entgegen gerichtet ist, diese Spins die Tendenz besitzen, sich parallel zur z-Achse auszurichten (r wird abnehmen). Der positive Wert des Austauschintegrals ist somit eine notwendige Bedingung für den Ferromagnetismus (nur in diesem Fall kann der Zustand mit der kleinsten Energie bei gleichgerichteten Spins sämtlicher Elektronen erreicht werden). Die Ursachen, die zur einseitigen Orientierung aller Spins führen, sind also nicht das fiktive WEISSsche Magnetfeld, sondern die Austauschkräfte. Der Ferromagnetismus ist eine Quantenerscheinung. Schließlich erkennen wir, daß der Ferromagnetismus nicht die Eigenschaft einzelner Atome ist, sondern eine *Kristalleigenschaft* darstellt, was mit der Tatsache übereinstimmt, daß es keine ferromagnetischen Gase gibt.

Um die Magnetisierung eines Ferromagnetikums bei einer Temperatur T zu berechnen, muß mit Hilfe statistischer Methoden der Mittelwert $\bar{r}$ gefunden werden. Dann ist das magnetische Moment eines Ferromagnetikums, das N Elektronen enthält, offenbar

$$\mathfrak{M} = \mathfrak{M}_B(N - 2\bar{r}), \qquad (130, 15)$$

wo $\mathfrak{M}_B$ das magnetische Moment eines Elektrons (das BOHRsche Magneton) ist. Bezüglich der entsprechenden Berechnungen und anderen Einzelheiten verweisen wir den Leser auf die Fachliteratur.[1])

---

[1]) Vgl. WONSOWSKI, S. N.: Die moderne Lehre vom Magnetismus. Uspechi **35** (1948) 556; **36** (1949) 30; **37** (1949) 1; **37** (1949) 237.

XXIV. Der Atomkern

§ 131. Die Kernkräfte. Der Isospin

Das Problem der Wechselwirkung der Nukleonen im Kern ist bei weitem noch nicht aufgeklärt. Man kann die Prinzipien der Quantenmechanik jedoch auf die Bewegung der Nukleonen im Kern wie auch auf die Wechselwirkung von Nukleonen mit Kernen anwenden. Auf diesem Wege wurden in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte erzielt, und es zeigt sich, daß man den komplizierten Komplex der Kernwechselwirkungen mit Hilfe der Quantenmechanik ordnen kann.

Wir verweisen den Leser auf die Spezialliteratur[1]) und behandeln hier nur die einfachsten und wichtigsten Tatsachen.

Es ist bisher nicht gelungen, Ausdrücke für das Potential der Protonen und Neutronen (die gewöhnlich gemeinsam als Nukleonen bezeichnet werden) im Atomkern anzugeben. Es ist offensichtlich, daß das Potential eine sehr komplizierte Funktion der Örter, Geschwindigkeiten und Spins der Nukleonen ist. Es ist sehr wahrscheinlich, daß es sich nicht als Summe von Potentialen paarweise miteinander wechselwirkender Nukleonen darstellen läßt.

Jedoch ist selbst das „Potential" eines Nukleonenpaares noch nicht bekannt, und man kann sich nur im Falle großer Abstände der Nukleonen voneinander ein einfaches Bild über die Kräfte machen. Trotzdem sind ziemlich weitgehende Schlußfolgerungen über den Charakter der Kernwechselwirkung möglich, die es gestatten, den komplizierten Komplex der experimentellen Daten zu ordnen.

Die Wechselwirkungsenergie zweier Nukleonen hängt vom Relativvektor $\mathfrak{r}_{12}$, der Relativgeschwindigkeit $\mathfrak{v}_{12}$ und ihren Spins $\mathfrak{s}_1$ und $\mathfrak{s}_2$ sowie, wie die Erfahrung zeigt, wesentlich vom Typ des Paares ab (d.h. davon, ob es sich um zwei Protonen, zwei Neutronen oder ein Proton und ein Neutron handelt). Außerdem kann bei der Wechselwirkung ein „Ladungsaustausch" erfolgen, bei dem sich ein Proton in ein Neutron umwandelt und umgekehrt.[2])

Betrachtet man Proton und Neutron als zwei verschiedene Zustände eines und desselben Teilchens, des Nukleons, so kann man die grundlegenden Eigen-

---

[1]) Vgl. A. C. Давыдов, Теория атомного ядра (Deutsche Übersetzung: A.S. Dawydow: Theorie des Atomkerns, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963).

[2]) Vgl. Blochinzew J. eksp. teor. Fiz. 29 (1955) 33.

schaften der Wechselwirkung der Nukleonen im *Isospin*formalismus durch sehr einfache Gesetzmäßigkeiten beschreiben.

Da es nur zwei Ladungszustände des Nukleons gibt, ist es zweckmäßig, die dynamische Variable t_3 einzuführen, die nur zwei Werte annehmen kann. Die Wellenfunktion des Nukleons ist dann als Matrix mit einer Spalte zu schreiben (von der Abhängigkeit vom gewöhnlichen Spin wird vorerst abgesehen):

$$\psi(x, t_3) = \begin{vmatrix} \psi_1(x) & 0 \\ \psi_2(x) & 0 \end{vmatrix} \begin{matrix} \text{(Zustand „Proton")} \\ \text{(Zustand „Neutron")} \end{matrix} \qquad (131, 1)$$

Analog hierzu wurde in der Theorie des gewöhnlichen Spins verfahren [vgl. § 60, (60, 3) und (60, 3')]. Entsprechend der Terminologie der Optik, in der die Gesamtheit der Zustände, die sich allein durch Spinkomponenten voneinander unterscheiden, zusammenfassend als Multiplett bezeichnet wird, spricht man davon, daß die Zustände Proton und Neutron ein Ladungsdublett bilden.

Man kann alle Operatoren, welche die Ladungszustände der Nukleonen ändern, wie im Falle des gewöhnlichen Spins mit Hilfe zweireihiger PAULI-matrizen wie σ_x, σ_y, σ_z (vgl. § 59) ausdrücken. Wir bezeichnen die analogen Matrizen, die nun auf die Ladungsindizes 1 und 2 wirken, mit

$$\tau_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \qquad (131, 2)$$

Jeder beliebige Operator, der auf das Funktionenpaar (ψ_1, ψ_2) wirkt, kann als Linearkombination der Matrizen (τ_1, τ_2, τ_3) geschrieben werden. Analog zum gewöhnlichen Spin $\mathfrak{s}$ definieren wir den Isospinvektor $\mathfrak{t}$ durch die Gleichung

$$\mathfrak{t} = \frac{1}{2}\vec{\tau}, \qquad (131, 3)$$

wobei der Vektor $\vec{\tau}$ die drei Komponenten τ_1, τ_2, τ_3 besitzt. Es ist klar, daß dieser „Vektor" nichts mit dem gewöhnlichen Raum zu tun hat, sondern im abstrakten Ladungs- bzw. Isospinraum definiert ist.

„Drehungen" im Ladungsraum sind lineare Transformationen, die der Wahl verschiedener Linearkombinationen des Proton- und Neutronzustandes des Nukleons als Basisfunktionen entsprechen. An Stelle von ψ_1 und ψ_2 kann man beispielsweise als neue Basisfunktionen die symmetrische

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2)$$

und die antisymmetrische

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2)$$

wählen. Der Übergang von (ψ_1, ψ_2) zu (φ_1, φ_2) entspricht einer Drehung im Isospinraum.

Die Definition des Isospinoperators $\mathfrak{t}$ des Nukleons gestattet es, die Theorie des gewöhnlichen Spins auf die Theorie des Isospins zu übertragen.

Insbesondere können die Operatoren $\mathfrak{t}^2$ und t_3 offensichtlich gleichzeitig auf Diagonalform gebracht werden. Ihre Eigenwerte sind

$$\mathfrak{t}^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + 1\right) = \frac{3}{4}, \quad t_3 = \pm \frac{1}{2} \tag{131, 4}$$

[vgl. (59, 14) und (59, 15)].

Wir bemerken, daß $\mathfrak{t}^2$ gegenüber Drehungen im Isospinraum invariant ist. Offensichtlich gelten ferner für die Addition der Isospinvektoren eines Systems von Nukleonen dieselben Regeln wie im Falle des gewöhnlichen Spins. Insbesondere gelten für den Vektor $\mathfrak{T}$ des Gesamtisospins eines Systems von N Nukleonen,

$$\mathfrak{T} = \sum_{k=1}^{N} \mathfrak{t}_k \tag{131, 5}$$

k bezeichnet die Nummer des Nukleons), die Formeln (105, 20) und (105, 21):

$$\mathfrak{T}^2 = T(T+1), \quad T = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{131, 6}$$

$$\text{oder} \quad T' = 1/2, 3/2, 5/2, \ldots,$$

$$I_3 = T_3, \; |T_3| \leqslant T. \tag{131, 7}$$

Skalarprodukte von Isospinvektoren der Form

$$(\mathfrak{t}', \mathfrak{t}'') = t_1' t_1'' + t_2' t_2'' + t_3' t_3'' \tag{131, 8}$$

die Größen t_s' und t_s'' mit $s = 1, 2, 3$ sind die Komponenten der Vektoren $\mathfrak{t}'$ und $\mathfrak{t}''$, die zu verschiedenen Nukleonen gehören) sind wie $\mathfrak{t}^2 = (\mathfrak{t}, \mathfrak{t})$ offenbar invariant im Isospinraum.

Durch die Beziehung

$$Q = e\left[\frac{N}{2} + T_3\right] \tag{131, 9}$$

drücken wir die Ladung Q eines aus N Nukleonen bestehenden Systems durch den Isospin aus. Insbesondere gilt für ein Nukleon

$$Q = \frac{e}{2}(1 + \tau_3). \tag{131, 9'}$$

Eine wichtige physikalische Feststellung besteht darin, daß die Wechselwirkung von zwei Nukleonen miteinander isoinvariant ist (d.h. nicht von möglichen Drehungen im Isospinraum abhängt) und daß der Gesamtisospin bei der Wechselwirkung erhalten bleibt.[1])

---

[1]) Diese Tatsachen werden besonders exakt und vollständig durch experimentelle Arbeiten des Vereinigten Instituts für Kernforschung belegt. Vgl. DSHELEPOW, W. P., und B. M. PONTECORVO: Usp. fiz. Nauk XXIV (1958) 15.

Gerade diese beiden fundamentalen Fakten gestatten es, den Isospin des Nukleons als neue dynamische Variable einzuführen.

Die Wechselwirkung der Nukleonen muß natürlich außerdem im gewöhnlichen Raum gegenüber Drehung, Spiegelung und Inversion invariant sein. Beschränkt man sich auf kleine Geschwindigkeiten der Nukleonen und berücksichtigt nur die Abhängigkeit von ihrem gegenseitigen Abstand $\mathfrak{r}$, ihren gewöhnlichen Spins $\mathfrak{s}_1$, $\mathfrak{s}_2$ und Isospins $\mathfrak{t}_1$, $\mathfrak{t}_2$, so findet man die Invarianten $\mathfrak{r}$, $(\mathfrak{s}_1 \mathfrak{s}_2)$, $(\mathfrak{t}_1 \mathfrak{t}_2)$, $(\mathfrak{s}_1 \mathfrak{r})(\mathfrak{s}_2 \mathfrak{r})$. Diese können wiederum durch den Gesamtspin $\mathfrak{S} = \mathfrak{s}_1 + \mathfrak{s}_2$ und den Gesamtisospin $\mathfrak{I} = \mathfrak{t}_1 + \mathfrak{t}_2$ ausgedrückt werden, und an Stelle der oben angeführten Invarianten kann man neue angeben:

$$(\mathfrak{s}_1, \mathfrak{s}_2) \to \mathfrak{S}^2, \tag{131, 10}$$

$$(\mathfrak{t}_1, \mathfrak{t}_2) \to \mathfrak{I}^2, \tag{131, 10'}$$

$$(\mathfrak{s}_1, \mathfrak{r})(\mathfrak{s}_2, \mathfrak{r}) \to S_{12} = 6\frac{(\mathfrak{S}\,\mathfrak{r})^2}{r^2} - 2\mathfrak{S}^2. \tag{131, 10''}$$

Die letze Invariante wurde entsprechend dem üblichen Vorgehen so konstruiert, daß ihr Mittelwert bezüglich der Winkel gleich Null ist. Die durch sie bestimmte Wechselwirkung ist offensichtlich eine nichtzentrale. Sie heißt Tensorwechselwirkung. Berücksichtigt man auch die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit, so kann man weitere Invarianten bilden. Die Erfahrung zeigt jedoch, daß bei Geschwindigkeiten, die klein gegen die Lichtgeschwindigkeit sind, unter den möglichen Invarianten nur die Invariante $(\mathfrak{L}\,\mathfrak{S})$ der Spin-Bahn-Wechselwirkung wichtig ist, wobei $\mathfrak{L}$ der Vektor des Gesamtbahndrehimpulses der Nukleonen ist. An Stelle dieses Vektors kann man den Vektor $\mathfrak{J} = \mathfrak{L} + \mathfrak{S}$ des Gesamtdrehimpulses der Nukleonen einführen und die Invariante $(\mathfrak{J}\mathfrak{S})$ bilden.

Berücksichtigt man alle angegebenen Invarianten, so kann man die Wechselwirkungsenergie der beiden Nukleonen in der Form

$$U(1, 2) = A(r, S^2, I^2) + B(r, S^2, I^2) \cdot S_{12}(\mathfrak{r}, \mathfrak{S}) + C(r, S^2, I^2)(\mathfrak{J}\mathfrak{S}) \tag{131, 11}$$

schreiben.

Über die Funktionen A, B und C ist jedoch nur sehr wenig bekannt. Vom Standpunkt der Mesonentheorie der Kernkräfte müssen sie für $r > a$ in der charakteristischen Form $\sim e^{-r/a}/r$ vom Abstand abhängen, wobei $a = h/mc = 1{,}4 \cdot 10^{-13}$ cm die COMPTON-Wellenlänge des π-Mesons ist.

Aus diesem Grund eignet sich der Ausdruck (131, 11) mehr für die Klassifizierung der Zustände von Nukleonen als für die quantitative Berechnung der Niveaus oder der Streumatrix.

§ 132. Systematik der Zustände eines Systems von Nukleonen

Der HAMILTONoperator eines Systems von Nukleonen ist nicht nur gegenüber Drehung, Spiegelung und Inversion, sondern auch gegenüber der Vertauschung von Nukleonen invariant.

Hieraus ergibt sich völlig analog zu dem in den Paragraphen 115 und 116 beschriebenen Vorgehen, daß die Wellenfunktion bei der Vertauschung von zwei Nukleonen entweder symmetrisch oder antisymmetrisch sein muß. Da das Nukleon den Spin $^1/_2$ besitzt, müssen antisymmetrische Funktionen gewählt werden, die zum PAULIprinzip und zur FERMIstatistik führen.

Wir wollen nun die Zustände eines Systems aus zwei Nukleonen untersuchen und betrachten zuerst den Isospin. Offensichtlich sind insgesamt vier Zustände möglich ($T = 0$ und $T = 1$, $T_3 = 0, \pm 1$). Im ersten Fall ist der Zustand in den Isospinvariablen antisymmetrisch, im zweiten symmetrisch (analog zum gewöhnlichen Spin, vgl. die Theorie des Heliumatoms, § 121). Die Energien der drei Zustände $T = 1$, $T_3 = 0, \pm 1$ sind einander gleich, weil der HAMILTONoperator nicht von T_3 abhängt. Die Energien sind jedoch nur dann gleich, wenn die relativ schwachen elektromagnetischen Wechselwirkungen vernachlässigt werden. Wegen der unterschiedlichen Ladungen und magnetischen Momente von Proton und Neutron werden die Niveaus mit $T_3 = 0, \pm 1$ im allgemeinen aufgespalten. Man bezeichnet die drei Niveaus als Ladungstriplett. Der Zustand mit $T = 1$ wird als Triplettzustand bezeichnet. Der Zustand $T = 0$ bildet ein Ladungssingulett.

Die Zustände werden weiter durch den Gesamtspin S voneinander unterschieden. Es sind wieder vier Zustände möglich, und zwar der Triplettzustand $S = 1$, $S_z = 0, \pm 1$ und der Singulettzustand $S = 0$. Die Symmetrieeigenschaften der Ortsfunktion werden durch die Symmetrieeigenschaften der Ladungs- und Spinfunktionen bestimmt. In nachstehender Tabelle werden die Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen für zwei Nukleonen angegeben.

Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen eines Systems aus zwei Nukleonen

$T = 0$ a		$T = 1$ s	
$S = 0$ a	$S = 1$ s	$S = 0$ a	$S = 1$ s
L ungerade a	L gerade s	L gerade s	L ungerade a

In der Tabelle bezeichnen „a“ die antisymmetrischen und „s“ die symmetrischen Funktionen. Wir erinnern daran (vgl. § 124), daß die Vertauschung im Falle eines Systems von zwei Teilchen der Inversion I_{12} (d. h. der Vertauschung

des Relativvektors $\mathfrak{r}$ mit $-\mathfrak{r}$) äquivalent ist. Die Parität des Zustandes ist in diesem Fall gerade bzw. ungerade, wenn die Bahndrehimpulsquantenzahl L gerade bzw. ungerade ist.

Benutzt man die Bezeichnungen $S, P, D, F, \ldots$ für $L = 0, 1, 2, 3, \ldots$ sowie die übliche Bezeichnung für den Gesamtdrehimpuls und die Multiplizität auch für die Systematik der Nukleonenzustände, so kann man einen Zustand vollständig durch die Angabe des Symbols

$$^{(2T+1)(2S+1)}L_J^{\pm}$$

charakterisieren. Dabei bezeichnen der erste Index die Ladungsmultiplizität $(2T + 1)$, der zweite die Spinmultiplizität $(2S + 1)$, die Zeichen $+$, $-$ die Parität des Terms, der Index J seinen Gesamtdrehimpuls und $L = S, P, D, F, \ldots$ den Bahndrehimpuls. Für ein System aus zwei Nukleonen entfallen die Zeichen $+$, $-$, weil sie durch L bereits bestimmt werden. Häufig läßt man auch den Isospinindex T fort.

Im Falle eines Systems aus zwei Nukleonen erhält man das in der folgenden Tabelle angegebene System möglicher Zustände für $J = 0, 1, 2, \ldots$

Die Zustände eines Systems aus zwei Nukleonen

J	$T = 0$		$T = 1$	
	$S = 0$	$S = 1$	$S = 0$	$S = 1$
0	—	—	$^1S_0$	$^3P_0$
1	$^1P_1$	$^3S_1$, $^3D_1$	—	$^3P_1$
2	—	$^3D_2$	$^1D_2$	$^3P_2$, $^3F_2$

§ 133. Die Theorie des Deuterons

Das Deuteron ist bekanntlich ein Wasserstoffisotop. Sein Kern besteht aus einem Proton und einem Neutron. Man weiß ferner, daß der Spin S des Deuterons gleich 1 ist. Da es nur einen Ladungszustand gibt, gilt $T = 0$. Mit Hilfe der Tabelle am Ende von § 132 erkennt man, daß der Grundzustand des Deuterons $(T = 0)$ der $^3S_1$-Zustand oder möglicherweise der $^3D_1$-Zustand ist. Die Wellenfunktion des Grundzustandes muß jedoch die geringste mögliche Zahl von Knoten besitzen. Daher müssen wir dem Grundzustand den $^3S_1$-Term zuordnen. Da Tensorkräfte vorhanden sind, bleibt der Bahndrehimpuls nicht erhalten. Deshalb ist eine Beimischung des $^3D_1$-Zustandes möglich, die tatsächlich existiert und ein elektrisches Quadrupolmoment zur Folge hat. Aus der Größe des Momentes schließt man, daß die Beimischung des $^3D_1$-Zustandes klein ist (etwa 5%).

Die Erfahrung zeigt also, daß der Zustand $T = 0$, $S = 1$ der niedrigste ist. Weitere gebundene Zustände eines Systems von zwei Nukleonen sind nicht bekannt.

Da die Funktionen $A(r)$, $B(r)$ und $C(r)$ im Ausdruck (131, 11) für die Wechselwirkungsenergie der Nukleonen nicht bekannt sind, werden wir die Wellenfunktion des Deuterons im Grundzustand auf einem Umweg bestimmen, indem wir die experimentelle Feststellung benutzen, daß die Bindungsenergie der Nukleonen im Deuteron, $E_0 = -2{,}1 \cdot 10^6$ eV, klein gegen die Ruheenergie $m_\pi c^2 = 140$ MeV des π-Mesons ist.

Bei vorgegebenem T, S und J (oder L) wird die Wechselwirkungsenergie $U(r)$ der Nukleonen (131, 11) einfach eine Funktion ihres gegenseitigen Abstandes r. (Tensor- und Spin-Bahn-Wechselwirkung werden vernachlässigt. Sie ergeben übrigens für das Deuteron nur kleine Korrekturen, und zwar gerade die Beimischung des $^3D_1$-Zustandes.) Die Gleichung für die radiale Wellenfunktion $u(r) = r\psi(r)$ des Deuterons lautet

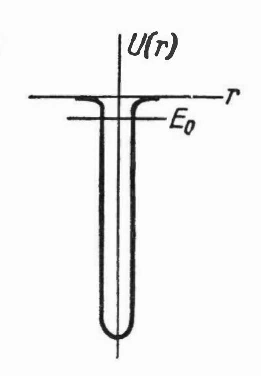


Abb. 87. Die Potentialkurve für die Proton-Neutron-Kraft im Deuteron. Das Niveau E_0 liegt bei 2 MeV. Die Tiefe des Topfes beträgt etwa 25 MeV; der Radius etwa $1{,}4 \cdot 10^{-13}$ cm

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2} + U(r)u = E_0 u, \qquad (133,\ 1)$$

wobei $1/\mu = 1/m_p + 1/m_n$ gilt und μ die reduzierte Masse von Proton und Neutron [vgl. (104, 4)], m_p die Masse des Protons und m_n die Masse des Neutrons bedeuten. Da die letzten beiden Massen sich wenig voneinander unterscheiden, kann man $\mu = m_p/2$ setzen.

Wir schreiben die Gleichung (133, 1) in der Form

$$\frac{d^2u}{dr^2} - \varkappa^2 u = \frac{2\mu}{\hbar^2} U u. \qquad (133,\ 2)$$

Dabei gilt $\varkappa^2 = -2\mu E_0/\hbar^2$ und $1/\varkappa = 4{,}31 \cdot 10^{-13}$ cm. Die letzte Länge bestimmt das asymptotische Verhalten der Wellenfunktion $\psi(r)$ des Deuterons. Tatsächlich folgt für $r \to \infty$ $(U \to 0)$ aus (133, 2) $u \approx e^{\pm\varkappa r}$, d. h. $\psi(r) = Ce^{-\varkappa r}/r$. Andererseits nimmt $U(r)$ wie $e^{-r/a}/r$ $(a = \hbar/m_\pi c = 1{,}4 \cdot 10^{-13}$ cm), also bedeutend stärker als $\psi(r)$ ab. Daher können wir annehmen, daß die Kernkräfte nur in sehr kleinem Abstand wirksam sind und sie für $r > a$ gänzlich vernachlässigen. Dieses Verhalten wird in der Abb. 87 illustriert, in der die potentielle Energie $U(r)$ eines Systems aus Proton und Neutron dargestellt wird.

Mit Hilfe der Normierungsbedingung

$$4\pi\int_0^\infty \psi^2(r)\, r^2\, dr = 1 \qquad (133,\ 3)$$

erhält man die Konstante $C = \sqrt{\varkappa/2\pi}$. Es gilt also

$$\psi_0(r) = \sqrt{\frac{\varkappa}{2\pi}} \cdot \frac{e^{-\varkappa r}}{r}. \qquad (133,\ 4)$$

Diese Funktion kann bei der Berechnung der Photospaltung des Deuterons und einiger Kernreaktionen mit dem Deuteron, bei denen große Stoßparameter wichtig sind, sowie in anderen Fällen benutzt werden.

Wir bemerken, daß man die Funktion gemäß ihrer Herleitung nicht für Abstände $r < a$ ($a = 1{,}4 \cdot 10^{-13}$ cm) benutzen darf.[1])

§ 134. Die Streuung von Nukleonen

Das Problem der Streuung von Nukleonen ist sehr umfangreich und umfaßt so verschiedene Erscheinungen wie etwa die Streuung langsamer (thermischer) Neutronen im Wasserstoff und die Zusammenstöße schneller Nukleonen bis zu den höchsten Energien, bei denen neben der elastischen Streuung unelastische Prozesse, in denen π-Mesonen oder andere neue Teilchen entstehen, auftreten. Wir betrachten hier zwei wichtige Beispiele.

A. Die Streuung langsamer Neutronen an Protonen

Im betrachteten Falle ist nur der S-Zustand wichtig, weil die Wellenlänge $\lambda/2\pi$ als viel größer als die Reichweite a der Kernkräfte vorausgesetzt wird. Wir erinnern daran, daß die höheren Zustände erst bei Abständen, die viel größer als $\lambda/2\pi$ sind, eine Rolle spielen (vgl. Abb. 57). Wie man der Tabelle der möglichen Zustände zweier Nukleonen entnimmt, sind bei der (p, n)-Streuung die beiden Zustände $T = 0$ und $T = 1$ beteiligt, wobei sich die möglichen S-Zustände durch den Gesamtspin voneinander unterscheiden (${}^3S_1$ bzw. ${}^1S_0$, d.h. Triplett- bzw. Singulettzustand). Es ist also erforderlich, die beiden Phasen ${}^3\eta_1$ und ${}^1\eta_0$ zu berechnen.

Wir betrachten zunächst den Fall des Triplettzustandes, in dem die Gleichung für die Wellenfunktion $u(r)$ mit (133, 2) übereinstimmen wird. Wir nehmen jedoch jetzt $E > 0$ an und setzen $2\mu E/h^2 = k^2$.

Die asymptotische Form von $u(r)$ lautet für $r \gg a$

$$u(r) = C \sin(kr + {}^3\eta_1). \tag{134, 1}$$

Nimmt man an, daß die Energie E des Neutrons klein gegen die Wechselwirkungsenergie $U(r)$ der Nukleonen ist, so kann man bei der Lösung von (133, 2) den Term mit E gegenüber dem Term mit U vernachlässigen. Das bedeutet, daß die logarithmische Ableitung u'/u für $r < a$ nahezu von E unabhängig ist (für kleines E). Wir bezeichnen diese Größe mit α.

Da die logarithmischen Ableitungen an der Grenze $r = a$ einander gleich sein müssen, erhält man mit Hilfe der Lösung (134, 1)

$$\left(\frac{u'}{u}\right)_{r=a} = k \operatorname{ctg}(ka + {}^3\eta_1) = -\alpha. \tag{134, 2}$$

---

[1]) M. G. Mestscherjakow zeigte experimentell, daß bei Zusammenstößen schneller Nukleonen mit Kernen eine große Zahl von Deuteronen durch die Kerne emittiert wird. Diese Tatsache ist ein Hinweis auf die Existenz einer sehr starken Bindung im Deuteron bei kleinen Abständen. Vgl. hierzu auch Blochinzew, D.I.: J. eksp. teor. Fiz. **33** (1957) 1295.

Bei Vernachlässigung der kleinen Größe ka folgt

$$\sin({}^3\eta_1) = -\frac{k}{\sqrt{k^2+\alpha^2}}. \tag{134, 3}$$

Hieraus ergibt sich nach der allgemeinen Formel (80, 18) der differentielle Wirkungsquerschnitt zu

$$dq(\vartheta) = \frac{1}{k^2}\sin^2({}^3\eta_1)\,d\Omega = \frac{2\pi}{k^2+\alpha^2}\sin\vartheta\,d\vartheta. \tag{134, 4}$$

Wir interessieren uns nun für den Zusammenhang zwischen α und $\varkappa$. Wie wir wissen (vgl. § 80), ist die Phase η für einen gebundenen Zustand gleich $+i\infty$. Setzen wir in (134, 3) ${}^3\eta_1 = +i\infty$ ein, so finden wir $k = +i\alpha$, und daher wird sich die Wellenfunktion $u(r)$ für einen gebundenen Zustand wie $e^{-\alpha r}$ verhalten. Durch Vergleich dieses Ergebnisses mit (133, 4) ergibt sich $\alpha = \varkappa$.

Man kann die Formel (134, 4) also in der Form

$$d\,{}^3q(\vartheta) = \frac{2\pi}{k^2+\varkappa^2}\sin\vartheta\,d\vartheta \tag{134, 5}$$

schreiben, wobei die Größe $\varkappa$ aus der Bindungsenergie des Deuterons berechnet werden kann. Der Gesamtquerschnitt ist für den Triplettzustand ($S = 1$)

$${}^3q = \frac{4\pi}{k^2+\varkappa^2}. \tag{134, 6}$$

Analog erhält man für den Singulettzustand ($S = 0$)

$${}^1q = \frac{4\pi}{k^2+\varkappa_1^2}, \tag{134, 7}$$

wobei $1/\varkappa_1$ eine neue Länge ist, die aus dem Wechselwirkungspotential im Singulettzustand bestimmt werden kann. Da sie völlig analog zu $\varkappa = \varkappa_3$ in die Formel für den Wirkungsquerschnitt eingeht, wird die ihr entsprechende Energie $E_1 = \hbar^2\varkappa_1^2/2\mu > 0$ als Energie des „*virtuellen*" *Niveaus* des Deuterons bezeichnet.

B. Die elastische Streuung von Nukleonen

In diesem Abschnitt untersuchen wir die elastische Nukleon-Nukleon-Streuung. Wir weisen darauf hin, daß bei Energien von $E_0 > 292$ MeV Mesonen erzeugt werden können. Der Beitrag dieses unelastischen Prozesses ist jedoch selbst bei Energien von $E_0 \approx 400$ MeV noch gering.

Wir betrachten zunächst die einfallende Welle Ψ^0, welche die Bewegung der beiden Nukleonen vor der Streuung beschreibt. Wir interessieren uns nur für die Relativbewegung, so daß Ψ^0 nur von der Differenz $\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2$ der Ortsvektoren der Nukleonen abhängt. Offensichtlich gilt

$$\Psi^0 = \psi^0(\mathfrak{r})\,S^0(s_{z1}, s_{z2})\,T^0(t_{31}, t_{32}). \tag{134, 8}$$

Dabei sind S^0 die Spinfunktion (vgl. § 121), T^0 die Isospinfunktion, s_{z1} und s_{z2} die Spinkomponenten der Nukleonen in Richtung der z-Achse und t_{31}, t_{32} die dritten Komponenten des Isospins der Nukleonen. Wegen (131, 4) gilt $t_3 = +{}^1/_2$ für das Proton und $t_3 = -{}^1/_2$ für das Neutron. Die Struktur der Funktion $T(t_{31}, t_{32})$ ist der von $S(s_{z1}, s_{z2})$ völlig analog. Die beiden Nukleonen werden nun als identische Teilchen aufgefaßt, die dem PAULIprinzip gehorchen. Die Wellenfunktion Ψ^0 muß daher gegenüber der Vertauschung der Nukleonen antisymmetrisch sein. Bei der Vertauschung geht $\mathfrak{r}$ in $-\mathfrak{r}$ über, so daß der Symmetriecharakter der Funktion $\psi^0(\mathfrak{r})$ mit ihrer Parität übereinstimmt. Die Symmetrieeigenschaften der Funktionen $\psi^0(\mathfrak{r})$, S^0 und T^0 müssen so gewählt werden, daß die Gesamtwellenfunktion Ψ^0 antisymmetrisch ist. Stellt die Ortsfunktion $\psi^0(\mathfrak{r})$ eine einfallende ebene Welle mit dem Impuls $\mathfrak{p} = \hbar\mathfrak{k}$ dar, so muß man an Stelle der Funktion $e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}$ [vgl. (80, 5)] die Funktionen

$$\psi^{\bullet}_{a,s}(\mathfrak{r}) = e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} \pm e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} \tag{134, 9}$$

wählen. Diese symmetrische bzw. antisymmetrische Darstellung drückt die Tatsache aus, daß wir nicht unterscheiden, welches Nukleon getroffen und welches gestreut wird.

Bezeichnet man die Amplitude der an der einfallenden Welle $e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}$ um den Winkel ϑ gestreuten Welle mit $A(\vartheta)$, so ist die Amplitude der an der Welle $e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}$ gestreuten Welle offensichtlich gleich $A(\pi - \vartheta)$; denn der Ersetzung von $\mathfrak{r}$ durch $-\mathfrak{r}$ entspricht die Ersetzung von ϑ durch $\pi - \vartheta$. Daher besitzt die gesamte (einfallende und gestreute) Welle für identische Teilchen zum Unterschied von (80, 5) für große r die Form

$$\psi_{a,s}(\mathfrak{r}) = e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} \pm e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}} + \frac{e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}}{r}[A(\vartheta) \pm A(\pi - \vartheta)]. \tag{134, 10}$$

Der entsprechende differentielle Wirkungsquerschnitt $q(\vartheta)$ ist

$$q(\vartheta) = |A(\vartheta) \pm A(\pi - \vartheta)|^2. \tag{134, 11}$$

In (134, 10) berücksichtigten wir die Spinabhängigkeit der Funktion $\psi_{a,s}$ und der Amplitude A nicht. Die Formel lautet bei Berücksichtigung dieser Abhängigkeiten

$$\Psi(\mathfrak{r}, s_{z1}, s_{z2}, t_{31}, t_{32}) = \psi^{\bullet}_{a,s}(r) S^0(s_{z1}, s_{z2}) T^0(t_{31}, t_{32}) + \\ + \frac{e^{ikr}}{r}[A(\vartheta, s_{z1}, s_{z2}, t_{31}, t_{32}) \pm A(\pi - \vartheta, s_{z1}, s_{z2}, t_{31}, t_{32})]. \tag{134, 12}$$

Wir betrachten nun einige Spezialfälle. Zuerst untersuchen wir die Streuung eines Protons an einem Proton („pp"-Streuung). In diesem Fall gilt $T = 1$, $T_3 = +1$, $S = 0$ oder 1. Die Spinfunktion $S^0(s_{z1}, s_{z2})$ stimmt mit einer der Funktionen $S(s_{z1}, s_{z2})$ in (121, 13) bis (121, 14″) überein (je nach der Größe des Spins und seiner z-Komponente). Die Funktion für $T = 1$, $T_3 = +1$ ist

$$T^0(t_{31}, t_{32}) = S'_s\,(t_{31}, t_{32}), \tag{134, 13}$$

wobei S_s' die Funktion (121, 14) ist, in der s_{z1} durch t_{31} und s_{z2} durch t_{32} zu ersetzen ist.

Der gesamte Streuquerschnitt ist gleich dem Quadrat des Betrags der Amplitude der gestreuten Welle e^{ikr}/r in (134, 12). Wir bezeichnen den Wirkungsquerschnitt für den Triplettzustand $S = 1$ mit

$$^3q(\vartheta) = |^3A(\vartheta) + {}^3A(\pi - \vartheta)|^2. \qquad (134, 14)$$

Dabei haben wir die Spinvariablen nicht angegeben. Die Wirkungsquerschnitte sind offensichtlich für alle drei Spinorientierungen $S_z = 0, \pm 1$ gleich. Für den Singulettzustand ist der Wirkungsquerschnitt

$$^1q(\vartheta) = |^1A(\vartheta) + {}^1A(\pi - \vartheta)|^2. \qquad (134, 15)$$

Sind im einfallenden Bündel alle Spinorientierungen gleichwahrscheinlich (nichtpolarisiertes Bündel), so ist jeder Spinzustand mit der Wahrscheinlichkeit $^1/_4$ vertreten. Der Streuquerschnitt ist für nichtpolarisierte Protonen daher

$$q_{pp}(\vartheta) = \frac{3}{4}\,{}^3q(\vartheta) + \frac{1}{4}\,{}^1q(\vartheta). \qquad (134, 16)$$

Bei Vernachlässigung elektromagnetischer Wechselwirkungen (der Ladungen und magnetischen Momente) ist der Operator T_3 nicht im HAMILTON-operator enthalten. In dieser Näherung muß die Wechselwirkung der Nukleonen isoinvariant sein. Sie kann also nur vom Wert des Gesamtisospins abhängen, muß aber von seinen Komponenten unabhängig sein.

Bei Zusammenstößen von zwei Neutronen („nn"-Streuung) haben wir $T = 1$, $T_3 = -1$. Hieraus folgt, daß der Streuquerschnitt für Neutronen gleich dem für Protonen ist:

$$q_{nn}(\vartheta) = q_{pp}(\vartheta). \qquad (134, 17)$$

Bei Zusammenstößen von Protonen mit Neutronen („pn"-Streuung) ist die Lage etwas komplizierter. Wir haben es in diesem Fall mit einer Superposition der beiden Zustände $T = 1$, $T_3 = 0$ und $T = 0$, $T_3 = 0$ zu tun.

In der einfallenden Welle Ψ^0 (134, 8) ist $T^0(t_{31}, t_{32})$ für $T = 1$, $T_3 = 0$ gleich S_s''' (t_{31}, t_{32}) [vgl. (121, 14″)] und für $T = 0$, $T_3 = 0$ gleich $S_a(t_{31}, t_{32})$ [vgl. (121, 13)]:

$$T^0(t_{31}, t_{32}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{S_{+1/2}(t_{31})S_{-1/2}(t_{32}) \pm S_{+1/2}(t_{32})S_{-1/2}(t_{31})\right\}. \qquad (134, 18)$$

Dabei gehört der Index $+^1/_2$ bzw. $-^1/_2$ zum Proton bzw. Neutron. Beide möglichen Zustände sind Superpositionen von Proton- und Neutronzustand.

Um den Zustand des Protons und Neutrons zu erhalten, muß man eine Superposition der Zustände mit $T = 1$ und $T = 0$ wählen. Beispielsweise

muß man für den Singulettzustand $S = 0$ die einfallende Welle in der Form

$$\Psi^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_a^0(\mathfrak{r}) \overbrace{S_a(s_{z1}, s_{z2}) S_a(t_{31}, t_{32})}^{T=0} + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_s^0(\mathfrak{r}) S_a(s_{z1}, s_{z2}) S'''(t_{31}, t_{32}) =$$

$$= e^{i\mathfrak{k}(\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2)} S_{+1/2}(t_{31}) S_{-1/2}(t_{32}) S_a(s_{z1}, s_{z2}) + \qquad (134, 19)$$

$$+ e^{i\mathfrak{k}(\mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_1)} S_{+1/2}(t_{32}) S_{-1/2}(t_{31}) S_a(s_{z1}, s_{z2})$$

schreiben.

Diese Superposition stellt eine solche Welle dar, daß ein Teilchen mit dem Impuls $+\mathfrak{k}$ die Isospinkomponente $t_3 = +1/2$ (Proton) und ein Teilchen mit dem Impuls $-\mathfrak{k}$ die Isospinkomponente $t_3 = -1/2$ (Neutron) besitzt. Wir haben also eine einfallende Welle, wie ein Proton mit dem Impuls $+\mathfrak{k}$ und ein Neutron mit dem Impuls $-\mathfrak{k}$ darstellt. Eine Numerierung der Teilchen 1 und 2 ist sinnlos.

Wegen der Linearität der Gleichungen ist auch die Amplitude $F_{\mathrm{pn}}(\vartheta)$ der (p, n)-Streuwelle eine Superposition der Amplitude

$$F_1(\vartheta) = A_1(\vartheta) + A_1(\pi - \vartheta)$$

für den Zustand $T = 1$ und

$$F_0(\vartheta) = A_0(\vartheta) + A_0(\pi - \vartheta)$$

für den Zustand $T = 0$, wobei die Koeffizienten dieselben wie bei der Superposition der einfallenden Wellen sind $(+1/\sqrt{2})$:

$$F_{\mathrm{pn}}(\vartheta) = \frac{1}{\sqrt{2}} F_1(\vartheta) + \frac{1}{\sqrt{2}} F_0(\vartheta). \qquad (134, 20)$$

Der Streuquerschnitt für die „pn“-Streuung ist daher

$$q_{\mathrm{pn}}(\vartheta) = \frac{1}{2}\{q_1(\vartheta) + q_0(\vartheta)\} + \Re e[F_0(\vartheta) F_1^*(\vartheta)]. \qquad (134, 21)$$

Wir betrachten nun die Summe $q_{\mathrm{pn}}(\vartheta) + q_{\mathrm{pn}}(\pi - \vartheta)$, die offensichtlich den Wirkungsquerschnitt angibt, wenn das gestreute Teilchen ein beliebiges Teilchen (p oder n) ist. (Wird das Proton um den Winkel ϑ gestreut, so wird das Neutron um den Winkel $\pi - \vartheta$ gestreut.)

Bei der Ersetzung von ϑ durch $\pi - \vartheta$ haben wir jedoch $F_1(\pi - \vartheta) = F_1(\vartheta)$, da die Ortsfunktion für $T = 1$ symmetrisch ist und $F_0(\pi - \vartheta) = -F_0(\vartheta)$, da sie für $T = 0$ antisymmetrisch ist. Daher folgt

$$q_{\mathrm{pn}}(\vartheta) + q_{\mathrm{pn}}(\pi - \vartheta) = q_1(\vartheta) + q_0(\vartheta). \qquad (134, 22)$$

Es gilt jedoch $q_1(\vartheta) = q_{\mathrm{pp}}(\vartheta) = q_{\mathrm{nn}}(\vartheta)$. Mit Hilfe der gemessenen Größen $q_{\mathrm{pn}}(\vartheta)$ und $q_{\mathrm{pp}}(\vartheta)$ kann man also den Streuquerschnitt $q_0(\vartheta)$ im Zustand $T = 0$ berechnen.

Abb. 88 zeigt die Winkelabhängigkeit von $q_0(\vartheta)$ und $q_1(\vartheta)$ bei einer Energie zwischen 380 und 400 MeV. Wie man sieht, hat die Wechselwirkung in den Zuständen $T = 0$ und $T = 1$ völlig verschiedenen Charakter. Die totalen Wirkungsquerschnitte q_0 und q_1 sind ebenfalls unterschiedlich. Während q_1 bei hohen Energien praktisch konstant ist, nimmt q_0 mit wachsender Energie ab.

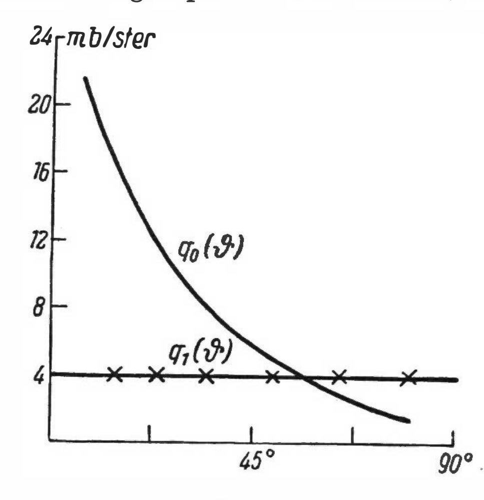


Abb. 88. Die Winkelabhängigkeit der elastischen Streuung in den Isospinzuständen $T=0$ ($q_0(\vartheta)$) und $T = 1$ ($q_1(\vartheta)$) für eine Energie der Nukleonen von 400 MeV. Im Falle $T = 1$ ist die Streuung isotrop[1])

§ 135. Die Polarisation bei der Streuung von Teilchen mit Spin

Wie wir sahen, sind die Kernkräfte spinabhängig. Bei der Streuung von Nukleonen an Nukleonen oder an Kernen sind die Streuwellenamplituden folglich bei verschiedenen Spinorientierungen der gestreuten Teilchen voneinander verschieden. Es entsteht eine Polarisation. Die primären Teilchen sind gewöhnlich nicht polarisiert. Der Anfangszustand ist daher gewöhnlich kein reiner, sondern ein Gemisch, das sich aus Zuständen mit verschiedenen Spinorientierungen zusammensetzt. Dabei ist jede Spinorientierung mit einer Wahrscheinlichkeit P_α vertreten. Es ist zweckmäßig, ein derartiges Bündel durch die Dichtematrix ϱ (vgl. § 45) statt durch eine Wellenfunktion zu beschreiben.

Wir betrachten die Polarisation eines Teilchens mit dem Spin $^1/_2$. Die Spineigenfunktionen seien gleich φ_1 und φ_2.

Im einfallenden Bündel mögen die beiden Spinzustände ψ_1 und ψ_2 mit den Wahrscheinlichkeiten P_1 und P_2 vertreten sein. Diese Zustände können als Linearkombinationen der Zustände φ_1 und φ_2 dargestellt werden:

$$\psi_i = \sum_{k=1}^{2} c_{ik}\varphi_k, \quad i = 1, 2. \tag{135, 1}$$

Nach (45, 7) werden die Elemente der Dichtematrix ϱ durch die Formel

$$\varrho_{ik} = \sum_{n=1}^{2} P_n c_{ni} c_{nk}^* \tag{135, 2}$$

[1]) CERN, Symposium 1956 Bericht, von W. P. Dshelepow.

bestimmt. Der Mittelwert eines beliebigen Spinoperators $\mathbf{O}$ lautet nach der allgemeinen Formel (45, 8)

$$\bar{\mathbf{O}} = \mathrm{Sp}(\varrho \mathbf{O}). \tag{135, 3}$$

Da ϱ eine zweireihige Matrix ist, kann sie als Linearkombination aus PAULI-matrizen dargestellt werden:

$$\varrho = A + (\mathfrak{B}\vec{\sigma}). \tag{135, 4}$$

Die Koeffizienten A und $\mathfrak{B}$ drücken wir durch den Mittelwert des Spins $\mathfrak{s} = (h/2)\vec{\sigma}$ oder zweckmäßiger durch den Mittelwert von $\vec{\sigma}$ aus. Dazu benutzen wir die Beziehungen

$$\mathrm{Sp}\vec{\sigma} = 0, \quad \mathrm{Sp}\sigma_x^2 = 2. \tag{135, 5}$$

Wir erhalten

$$\bar{\sigma}_x = \mathrm{Sp}(\varrho\sigma_x) = A\mathrm{Sp}\sigma_x + \mathrm{Sp}\sigma_x(\mathfrak{B}\vec{\sigma}) = B_x,$$

d.h. $\bar{\vec{\sigma}} = \mathfrak{B}$, und mit Hilfe der Normierungsbedingung $\mathrm{Sp}\,\varrho = 1$ ergibt sich ferner $A = 1/2$. Die Matrix

$$\varrho = \frac{1}{2} + \bar{\vec{\sigma}}\vec{\sigma}$$

charakterisiert also den Polarisationszustand des einfallenden Bündels. Wie man sieht, wird sie direkt durch den Spinvektor $\vec{\sigma}$ und seinen Mittelwert $\bar{\vec{\sigma}}$ ausgedrückt. Für ein nichtpolarisiertes Bündel gilt $\varrho = (1/2)$. Durch die Streuung ändern sich die Spinzustände, und an Stelle des Gemisches der Zustände ψ_1 und ψ_2 erhalten wir ein Gemisch gewisser neuer Zustände ψ_1' und ψ_2'. Die neuen Zustände können mit Hilfe der Elemente der Streumatrix $S_{ik}(\vartheta)$ durch die alten ausgedrückt werden:

$$\psi_i' = S_{ik}(\vartheta)\psi_k. \tag{135, 7}$$

Die Matrixelemente hängen vom Winkel ϑ und dem Teilchenimpuls $\mathfrak{k}$ ab. Für $\vartheta \neq 0$ ist die Streumatrix $S(\vartheta)$ der Streuamplitude $A(\vartheta)$ proportional. Nach dem Transformationsgesetz für Matrizen ist die neue Dichtematrix

$$\varrho' = S^+ \varrho S, \tag{135, 8}$$

wobei S^+ die adjungierte Matrix ist. Ist das einfallende Bündel nicht polarisiert, so ist ϱ gleich $1/2$, und es gilt

$$\varrho' = \frac{1}{2} S^+ S. \tag{135, 9}$$

Diese Größe ist nicht auf 1 normiert, weil S neben den Spinvariablen weitere Variable enthält (ϑ, k, ...). Der Mittelwert nach der Streuung muß daher mit Hilfe der Formel

$$\bar{\vec{\sigma}}' = \frac{\mathrm{Sp}\,\varrho'\sigma}{\mathrm{Sp}\,\varrho} \tag{135, 10}$$

berechnet werden. Diese Größe wird als Polarisationsvektor $\mathfrak{P}$ bezeichnet:

$$\mathfrak{P} = \overline{\vec{\sigma}'}. \qquad (135, 11)$$

Der Betrag von $\mathfrak{P}$ hängt von der Streumatrix S oder der Streuamplitude A ab. Man kann zeigen, daß der Polarisationsvektor senkrecht auf der Streuebene steht, die durch den Wellenvektor $\mathfrak{k}$ vor der Streuung und den Wellenvektor $\mathfrak{k}'$ nach der Streuung aufgespannt wird.

Der Polarisationsvektor $\mathfrak{P}$ ist als Mittelwert von $\vec{\sigma}$ ein Pseudovektor. Deshalb steht auf der rechten Seite von (135, 10) ebenfalls ein Pseudovektor. Das Vektorprodukt $\mathfrak{k} \times \mathfrak{k}'$ ist der einzige Pseudovektor, der aus den die Streuamplitude charakterisierenden Größen gebildet werden kann. Wir können also

$$\mathfrak{P} = \alpha\,[\mathfrak{k} \times \mathfrak{k}'] \qquad (135, 12)$$

schreiben. Dabei ist α ein Proportionalitätsfaktor, der vom Winkel und der Energie abhängt. Hieraus folgt, daß der Polarisationsvektor für kleine Winkel gegen Null geht. Hat $\mathfrak{k}$ die Richtung der z-Achse, so ändert sich bei der Ersetzung des Azimutes φ durch $\pi - \varphi$ (insbesondere der Rechts- durch Linksstreuung) das Vorzeichen des Polarisationsvektors.

Das Experiment bestätigt die Existenz der Polarisation.[1]) Bei der Streuung von Protonen durch Protonen erreicht die Polarisation bei 600 MeV Energie 40%.

§ 136. Die Anwendung der Quantenmechanik auf die Systematik der Elementarteilchen

Im § 3 wurden in einer Tabelle die Eigenschaften der zur Zeit bekannten Elementarteilchen angegeben.

Das wesentliche Merkmal der meisten Elementarteilchen ist ihre Instabilität. Sie zerfallen nach kurzer Zeit (vgl. die Lebensdauern in der letzten Spalte der Tabelle) und wandeln sich in andere Elementarteilchen um.

Unter den Umwandlungsprozessen der Elementarteilchen nehmen die Teilchen-Antiteilchen-Wechselwirkungsprozesse (Elektron-Positron-, Proton-Antiproton-Wechselwirkung usw.), die als Zerstrahlungsprozesse bezeichnet werden, einen besonderen Platz ein. Beim Zerstrahlungsprozeß verschwinden Teilchen und Antiteilchen und wandeln sich in Mesonen, γ-Quanten, Elektronen und Neutrinos um. Diese Prozesse können im Rahmen der nichtrelativistischen Quantenmechanik nicht erfaßt werden, in der – wie auch in der klassischen Mechanik – das Gesetz von der Erhaltung der Teilchenzahl gilt. Die Theorie der Elementarteilchen kann daher nicht ohne die Benutzung der Quantenfeldtheorie und der relativistischen Quantenmechanik aufgebaut werden. Für die Klassifizierung der Elementarteilchen genügen trotzdem die grundlegenden Prinzipien der Quantenmechanik.

---

[1]) Vgl. Dshelepow, W. P., und B. M. Pontecorvo: Usp, fiz. Nauk XXIV (1958) 15.

Man kann die Elementarteilchen zunächst nach ihren Massen in schwere (Baryonen), mittelschwere (Mesonen) und leichte (Leptonen) einteilen. Zu den Baryonen gehören Nukleonen (Proton, Neutron) und Hyperonen (über-

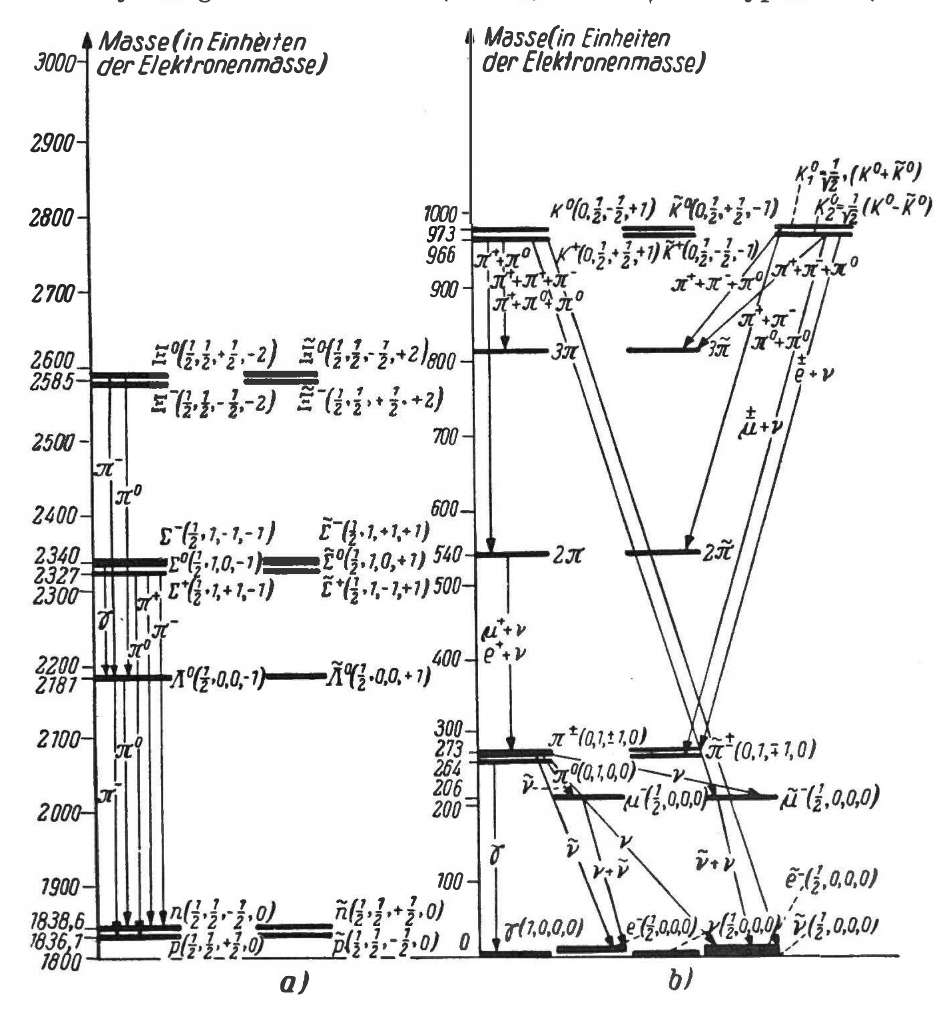


Abb. 89. Schema der Elementarteilchen und ihrer Zerfälle
a) Baryonen (Niveaus des Nukleons),
b) Mesonen und Leptonen

schwere Teilchen). Gegenwärtig sind das Λ^0-Hyperon, das Σ-Hyperon und das Kaskadenhyperon Ξ bekannt. Alle Hyperonen besitzen den Spin $^1/_2$, sind also Fermionen (vgl. § 116). Bei Hyperonenzerfällen entstehen letztlich Nukleonen. Aus diesem Grunde faßt man die Hyperonen als angeregte Zustände des Nukleons auf, wobei die Masse als Maß der Anregung dient. Dem-

entsprechend sind die Hyperonen im Diagramm der Abb. 89 als Niveaus dargestellt, die bei bestimmten Massenwerten (in Einheiten der Elektronenmasse angegeben) liegen. Ferner findet man in der Abbildung die Quantenübergänge, die mit Emissionen von π-Mesonen oder γ-Quanten und Übergängen in Niveaus mit geringerer Anregung (Umwandlung in leichtere Hyperonen) verbunden sind. Wie man sieht, bestehen die Niveaus des Nukleons aus Gruppen von Linien, welche Teilchen mit benachbarten Massen und verschiedenen Ladungen darstellen. Jede Teilchengruppe entspricht einem gemeinsamen Wert des Isospins und verschiedenen dritten Komponenten des Isospins, bildet also ein Ladungsmultiplett (vgl. § 131). Proton und Neutron (der niedrigste Zustand) bilden ein Dublett mit $T = {}^1/_2$, $T_3 = \pm{}^1/_2$. Das Λ^0-Hyperon, ein neutrales Teilchen, hat keine unmittelbaren „Nachbarn". Es besitzt den Isospin $T = 0$ und die dritte Komponente $T_3 = 0$. Das Σ-Hyperon hat drei Ladungszustände $(0, \pm e)$. Dementsprechend sind der Isospin $T = 1$ und die dritten Komponenten des Isospins $T_3 = 0, \pm 1$. Schließlich bildet das Ξ-Hyperon ein Dublett (Ladungen 0 und $-e$), was dem Isospin $T = {}^1/_2$ und den dritten Komponenten $T_3 = {}^1/_2$ entspricht.

Das oben entworfene einheitliche Bild der Hyperonen stößt aber noch auf die Schwierigkeit, daß die Beziehung (131, 9) zwischen Ladung und Isospin eines Teilchens für die angeregten Zustände nicht erfüllt ist. Zur Lösung dieses Problems schlugen Gell-Mann und Nishijima vor, eine neue Quantenzahl S, die Strangeness („Seltsamkeit"), einzuführen und die Beziehung (131, 9) in der Form

$$Q = e\left(\frac{N}{2} + T_3 + \frac{S}{2}\right) \qquad (136, 1)$$

zu verallgemeinern (N ist die Baryonenzahl). Für das Nukleon ist $S = 0$, für das Λ^0- und das Σ-Hyperon $S = -1$ und für das Ξ-Hyperon $S = -2$. Der „Index" eines Teilchens umfaßt also insgesamt den Wert des Spins σ, des Isospins T, der dritten Komponente des Isospins T_3 und die Strangeness S. Das Σ^--Hyperon wird z. B. durch $\sigma = {}^1/_2$, $T = 1$, $T_3 = -1$, $S = -1$ charakterisiert. Diese vier Zahlen werden in der Abb. 89 und in der Tabelle der Elementarteilchen (S. 9) für alle Teilchen angegeben; für die Antiteilchen besitzen T_3 und S die entgegengesetzten Vorzeichen. Antiteilchen kennzeichnet man gewöhnlich durch eine „Schlange" (z. B. $\tilde{\Lambda}^0$). Die Zustände der Antiteilchen werden in der Abbildung besonders angeführt. Die Mesonen und Leptonen sind auf der rechten Seite dargestellt.[1]) Die K-Mesonen sind die schwersten Mesonen. Nach allen bekannten Daten besitzt das K-Meson den Spin $\sigma = 0$ und den Isospin $T = {}^1/_2$, $T_3 = \pm{}^1/_2$ (Ladungsdublett mit den Ladungen 0 und e). Die Strangeness der K-Mesonen ist $S = 1$. Wie man dem Schema entnimmt, zerfallen sie entweder in π-Mesonen oder Leptonen.

Die drei π-Mesonen (π^0 und $\pi^\pm$) besitzen die Spins $\sigma = 0$. Sie sind Bosonen (vgl. § 116) und bilden ein Ladungstriplett mit $T = 1$, $T_3 = 0, \pm 1$. Wie man

[1]) Die im Diagramm auf der rechten Seite angegebenen Teilchen K_1^0 und K_2^0 sind Superpositionen der Zustände K^0 und $\tilde{K}^0$.

sofort mit Hilfe der Formel für die Ladung sieht, ist die Strangeness aller π-Mesonen gleich Null.

Starke Wechselwirkungen der Mesonen und Baryonen verlaufen unter Strangenesserhaltung (d. h., S ändert sich bei starken Wechselwirkungen nicht). Dieser Umstand wird durch das experimentell gefundene Gesetz von der assoziierten Erzeugung der „seltsamen“ Teilchen (das sind Teilchen mit $S \neq 0$) ausgedrückt. Beispielsweise ist eine Erzeugungsreaktion für das Λ^0-Hyperon von der Art $\pi^- + p \to \Lambda^0 + \pi^0$, bei der nur ein „seltsames“ Teilchen (das Λ^0-Hyperon) entstehen würde, nicht möglich. Die Reaktion $\pi^- + p \to \Lambda^0 + K^0$ dagegen ist die zur Erzeugung von Λ^0-Hyperonen und K-Mesonen übliche. Bei Zerfällen „seltsamer“ Teilchen (schwache Wechselwirkungen) bleibt die Strangeness nicht erhalten. Für den Zerfall $\Lambda^0 \to p + \pi^-$ gilt z. B. $\Delta S \neq 0$.

Zu den Leptonen gehören das Elektron e (und sein Antiteilchen, das Positron $\tilde{e}$), das Neutrino ν (und das Antineutrino $\tilde{\nu}$) sowie das μ-Meson (und das $\tilde{\mu}$-Meson).

Zur Zeit gibt es keine bestimmte Systematik der Leptonen, und die Anwendung der Begriffe des Isospins und der Strangeness auf sie ist nicht offensichtlich.

Das Photon γ, das den Spin 1 besitzt, nimmt in der Systematik einen besonderen Platz ein.

Es ist möglich, daß Leptonen und Photonen unter den Elementarteilchen eine fundamentale Rolle spielen, weil alle instabilen Teilchen letztlich entweder in Elektronen und Neutrinos oder in Photonen zerfallen.

XXV. Allgemeine Betrachtungen

§ 137. Das formale Schema der Quantenmechanik

Wir sind bei der Entwicklung der quantenmechanischen Grundsätze bewußt nicht streng deduktiv vorgegangen. Der logische Aufbau führt bei einer deduktiven Darlegung unvermeidlich zu einer Abstraktheit, die notwendigerweise die experimentellen Grundlagen der einzelnen verallgemeinernden Grundsätze verdeckt. Nun, am Schluß des Buches ist es zweckmäßig, die wesentlichen Grundsätze und Aufgaben der Quantenmechanik noch einmal zusammenzufassen.

Die Quantenmechanik erforscht statistische Gesamtheiten von Mikroteilchen und löst drei Hauptaufgaben:

1. Die Bestimmung der möglichen Werte physikalischer Größen (die Bestimmung des für die Größen maßgeblichen Spektrums).
2. Die Berechnung der Wahrscheinlichkeit für die möglichen Werte dieser Größen in einer Gesamtheit von Mikroteilchen.
3. Die zeitliche Änderung der Gesamtheit (die Bewegung der Mikroteilchen).

Die Zugehörigkeit der Mikroteilchen zu einer bestimmten Gesamtheit wird in der Quantenmechanik durch eine *Wellenfunktion* ψ charakterisiert.

Diese Funktion ist die Funktion eines *vollständigen Satzes von Größen,* die wir mit x bezeichnen.[1]

Die Zahl der Größen, die einen vollständigen Satz bilden, wird durch die Natur des Systems bestimmt und entspricht der Zahl seiner *Freiheitsgrade.* Je nach der Wahl des Satzes der Größen, die als Argumente der Wellenfunktion auftreten, sprechen wir von einer bestimmten *Darstellung* des Zustandes.

Die Wellenfunktion besitzt außerdem noch einen (oft fortgelassenen) Index (n), z. B. $\psi_n(x)$, der auf einen anderen Satz hinweist und durch den die Wellenfunktion selbst bestimmt wird.

Eine durch eine bestimmte Wellenfunktion beschriebene Gesamtheit wird als *reine Gesamtheit* bezeichnet. Eine Gesamtheit, die keine bestimmte Wellenfunktion besitzt, heißt *gemischte Gesamtheit.* Sie wird durch die *Dichtematrix* charakterisiert.

Die Grundeigenschaft der reinen Quantengesamtheiten drückt sich im Überlagerungsprinzip aus: *Werden zwei mögliche Zustände durch die Wellen-*

[1]) Hier darf x nicht unbedingt als Koordinate oder als Symbol für Koordinaten aufgefaßt werden. Wir bezeichnen mit diesem Buchstaben eine beliebige Menge diskreter oder kontinuierlicher Variabler, die einen beliebigen vollständigen Satz darstellt.

funktionen ψ_1 und ψ_2 dargestellt, dann besteht auch ein dritter Zustand, der durch die Wellenfunktion

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \tag{I}$$

dargestellt wird, wo c_1 und c_2 beliebige Amplituden sind.

Ferner werden alle Beziehungen zwischen physikalischen Größen in der Quantenmechanik in der Sprache linearer selbstadjungierter Operatoren ausgedrückt, so, daß *jeder reellen physikalischen Größe L ein sie darstellender linearer, selbstadjungierter Operator $\boldsymbol{L}$ zugeordnet wird.*

Die Darstellung der Größen durch Operatoren wird mit den zu messenden Größen *durch eine Formel verbunden, die den Mittelwert $\overline{L}$ der Größe im Zustand ψ bestimmt.* Diese Formel lautet

$$\overline{L} = (\psi, \boldsymbol{L}\psi) \tag{II}$$

mit der Normierungsbedingung[1])

$$1 = (\psi, \psi).$$

Diese Bestimmung des Mittelwerts ermöglicht es, das Spektrum der Größe L, d.h. ihre möglichen Werte zu finden. Dazu werden Zustände gesucht, in denen die Größe L nur e i n e n bestimmten Wert besitzt, d.h. solche Zustände, in denen $\overline{\Delta L^2} = 0$. Diese Forderung führt zur Gleichung für die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{L}$ (vgl. § 20):

$$\boldsymbol{L}\psi_L(x) = L \cdot \psi_L(x). \tag{III}$$

Daraus findet man das (kontinuierliche oder diskrete) Spektrum von L und die zugehörigen Eigenzustände $\psi_L(x)$. *Es wird angenommen, daß die Eigenwerte des Operators $\boldsymbol{L}$ jene Werte der Größe L sind, die im Versuch beobachtet werden.*

Da die Eigenfunktionen ein orthogonales Funktionensystem bilden, kann jede beliebige Wellenfunktion $\psi(x)$ nach ihren Eigenfunktionen $\psi_L(x)$ spektral zerlegt werden:

$$\psi(x) = \sum_L c(L)\, \psi_L(x), \tag{137, 1}$$

wo

$$c(L) = (\psi_L, \psi). \tag{137, 2}$$

Das Summenzeichen Σ muß als Integralzeichen aufgefaßt werden, wenn das Spektrum von L kontinuierlich ist.

Diese Spektralzerlegung wird faktisch in jeder Vorrichtung verwirklicht, die die Gesamtheit $\psi(x)$ in Untergesamtheiten $\psi_L(x)$ zerlegt, insbesondere also in einem Meßapparat, der die Größe L mißt.

---

[1]) Wir bezeichnen mit dem Symbol $(u, \boldsymbol{L}v)$ das „skalare Produkt" von u und $\boldsymbol{L}v$, das im Fall kontinuierlicher Variabler die Form eines Integrals besitzt:

$$(u, \boldsymbol{L}v) = \int u^* \cdot \boldsymbol{L}v(dx),$$

im Fall diskreter Variabler aber die Form einer Summe besitzt:

$$(u, \boldsymbol{L}v) = \sum_m \sum_n u_n^* L_{nm} v_m.$$

Die Wahrscheinlichkeit, in einer durch die Wellenfunktion $\psi(x)$ charakterisierten Gesamtheit einen bestimmten Wert L der Größe L zu finden, ist $|c(L)|^2$ (im Fall des kontinuierlichen Spektrums ist $|c(L)|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte).

Andererseits ist $c(L)$ eine Funktion der gleichen Gesamtheit, aber in der „L"-Darstellung. Mit anderen Worten, $c(L)$ und $\psi(x)$ stellen die gleiche Gesamtheit dar.

Ein vierter, wesentlicher Punkt der Quantenmechanik bezieht sich auf die *zeitlichen Änderungen von Gesamtheiten.* Man findet die Wellenfunktion, welche die zeitliche Änderung einer Gesamtheit beschreibt, aus der SCHRÖDINGERgleichung:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \boldsymbol{H}\psi, \tag{IV}$$

wo der Operator $\boldsymbol{H}$ der HAMILTONoperator des Systems ist, der nur von der Art des Systems und der darauf einwirkenden äußeren Felder abhängt. Der Operator $\boldsymbol{H}$ wird zum Operator der Gesamtenergie des Systems, wenn die äußeren Felder zeitunabhängig sind. In der Regel ist

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{T} + U, \tag{137, 3}$$

wo $\boldsymbol{T}$ der Operator der kinetischen Energie und U die potentielle Energie oder der die Kräftefunktion darstellende Operator ist.

Der Operator $\boldsymbol{T}$ ist eine Funktion des Impulsoperators $\mathfrak{p}$. Die Erfahrung zeigt, daß bei fehlenden magnetischen Kräften gilt:

$$\boldsymbol{T} = \sum_k \frac{\mathfrak{p}_k^2}{2m_k}, \tag{137, 4}$$

wo $\mathfrak{p}_k$ der Impuls des k-ten Teilchens und m_k dessen Masse ist. Bei vorhandenem Magnetfeld muß $\mathfrak{p}_k$ durch

$$\pi_k = \mathfrak{p}_k - \frac{e}{c}\mathfrak{A}_k \tag{137, 5}$$

ersetzt werden, wo $\mathfrak{A}_k$ das Vektorpotential am Orte des Teilchens k ist.

Aus der SCHRÖDINGERgleichung (IV) und aus der Bestimmung des Mittelwerts (II) folgt, daß

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = \left(\psi, \frac{\partial L}{\partial t}\psi\right) + (\psi, [\boldsymbol{H}, \boldsymbol{L}]\,\psi). \tag{137, 6}$$

Daher besitzt der Operator $\frac{d\boldsymbol{L}}{dt}$, der die Ableitung der Größe L darstellt, die Form

$$\frac{d\boldsymbol{L}}{dt} = \frac{\partial \boldsymbol{L}}{\partial t} + [\boldsymbol{H}, \boldsymbol{L}], \tag{137, 7}$$

wo

$$[\boldsymbol{H}, \boldsymbol{L}] = \frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{HL} - \boldsymbol{LH})$$

die POISSONklammer ist.

Die Konstanten der Bewegung (Bewegungsintegrale) sind dadurch gekennzeichnet, daß

$$\frac{dL}{dt} = 0. \qquad (137,\ 8)$$

Bei fehlenden äußeren Kräften sind die wichtigsten Bewegungskonstanten: die Energie H, der Gesamtimpuls des Systems

$$\mathfrak{p} = \sum_k \mathfrak{p}_k = -ih \sum_k \nabla_k \qquad (137,\ 9)$$

und das Impulsmoment (Drehimpuls)

$$\mathfrak{m} = \sum_k \mathfrak{r}_k \cdot \mathfrak{p}_k + \sum_k \mathfrak{s}_k, \qquad (137,\ 10)$$

wo $\mathfrak{s}_k$ das Spinmoment des Teilchens k ist.

Die Form des Operators $\mathfrak{p}$ kann gerade aus der Tatsache bestimmt werden, daß er eine Größe darstellt, die ein Bewegungsintegral ist, d. h. mit dem Operator H bei fehlenden äußeren Kräften vertauschbar ist. Aus den Operatoren $\mathfrak{p}_k$ und $\mathfrak{r}_k$ können weitere, kompliziertere Operatoren gebildet werden, die eine ganz bestimmte spezielle physikalische Bedeutung haben können. Postuliert man also die Form des HAMILTONoperators (d.h. die SCHRÖDINGERgleichung), dann ergibt sich die Form der wichtigsten Operatoren von selbst.

Die letzte der grundlegenden Voraussetzungen der Quantenmechanik bezieht sich auf Systeme aus gleichen Teilchen. Wir bezeichnen sie als *das Identitätsprinzip*. Nach diesem Prinzip führt die Vertauschung eines beliebigen Paares gleicher Teilchen (k, j) zu keinem physikalisch neuen Zustand. Mathematisch drückt sich das in einer den Wellenfunktionen auferlegten Bedingung aus:

$$P_{kj}\Psi = \lambda\Psi, \qquad (\mathrm{V})$$

wo $\lambda = \pm 1$ der Eigenwert des Vertauschungsoperators P_{kj} ist. Diese Bedingung führt zur Einteilung der Zustände in zwei Klassen:

$$\Psi = \Psi_s \text{ (symmetrisch)}, \qquad (137,\ 11)$$

$$\Psi = \Psi_a \text{ (antisymmetrisch)}. \qquad (137,\ 11')$$

Ferner folgt aus der SCHRÖDINGERgleichung, daß die Symmetrie sich im Laufe der Zeit nicht ändern kann. Die Zugehörigkeit der Teilchen zur Sorte „s“ oder „a“ kann daher nur durch die Natur der Teilchen bestimmt sein. Teilchen, deren Zustände durch antisymmetrische Wellenfunktionen Ψ_a beschrieben werden, sind FERMIteilchen. Sie folgen dem PAULIprinzip, das sich als Folge der Eigenschaften durch antisymmetrische Funktionen beschriebener Gesamtheiten ergibt.

Teilchen, deren Zustände durch symmetrische Funktionen Ψ_s beschrieben werden, heißen BOSEteilchen.

Wir sehen damit, daß der Quantemechanik fünf fundamentale Sätze zugrunde liegen:

(I) das Prinzip der Überlagerung der Zustände,
(II) die Bestimmung des Mittelwertes,
(III) die Auffassung der Eigenwerte als einzig mögliche,
(IV) die SCHRÖDINGERgleichung und
(V) das Prinzip der Identität der Teilchen gleicher Sorte.

Die physikalischen Grundlagen dieser Prinzipien wurden in den entsprechenden Kapiteln dieses Lehrgangs eingehend besprochen.

§ 138. Die Grenzen für die Anwendbarkeit der Quantenmechanik

Die Grenzen einer physikalischen Theorie lassen sich nur auf Grund einer allgemeineren Theorie exakt angeben, die die behandelte Theorie als Sonder- oder Grenzfall einschließt. Zur Zeit gibt es keine Theorie der Mikroerscheinungen, die umfassender und tiefgreifender wäre als die Quantenmechanik. Darum können die Grenzen der Quantenmechanik nur ungefähr zur Orientierung angedeutet werden. Mit Sicherheit läßt sich lediglich sagen, daß die Quantenmechanik nicht auf Systeme anwendbar ist, deren Teilchen sich mit einer der Lichtgeschwindigkeit c vergleichbaren Geschwindigkeit bewegen, d.h. im relativistischen Bereich.

Die Quantenmechanik ist die Mechanik von Systemen mit einer beschränkten, endlichen Anzahl von Freiheitsgraden. In dieser Hinsicht ist sie das Analogon zur klassischen Mechanik von Systemen materieller Punkte. Werden die Teilchengeschwindigkeiten mit der Lichtgeschwindigkeit vergleichbar, kann überhaupt nicht mehr von einem System mit einer endlichen Anzahl von Freiheitsgraden gesprochen werden. In diesem Falle läßt sich nämlich die endliche Größe der Ausbreitungsgeschwindigkeit elektromagnetischer Felder nicht mehr vernachlässigen. Ändert sich in der Zeit Δt der Teilchenabstand r_{jk} um Δr_{jk}, so ist unter der Bedingung, daß die relative Teilchengeschwindigkeit $\frac{\Delta r_{jk}}{\Delta t}$ nahe der Lichtgeschwindigkeit ist, ungefähr die gleiche Zeit für die Ausbreitung des elektromagnetischen Feldes um Δr_{jk} erforderlich. Daher muß neben den Teilchen auch noch das elektromagnetische Feld untersucht werden, das durch diese Teilchen erzeugt wird und auf sie einwirkt. Mit anderen Worten, es müssen in das System nicht nur sämtliche Teilchen eingeschlossen werden (was $3N$ Freiheitsgrade für spinlose und $4N$ Freiheitsgrade für Teilchen mit Spin ergibt), sondern auch das elektromagnetische Feld, dessen Zustand durch eine unendliche Zahl von Freiheitsgraden gekennzeichnet ist.

Dieses elektromagnetische Feld muß in der konsequenten Theorie ebenfalls quantentheoretisch untersucht werden, da bekanntlich Impuls und Energie des Feldes durch Photonen übertragen werden.

Übersteigt die Energie der Photonen oder Teilchen die Ruhenergie m_0c^2 der Teilchen, so können diese entstehen oder verschwinden. So kann ein

Photon mit der Energie $\hbar\omega \geqq 2m_0c^2$ verschwinden und sich in ein Teilchenpaar, ein Elektron (ε^-, m_0) und ein Positron (ε^+, m_0) verwandeln. Umgekehrt können sich ein Elektron und ein Positron in ein Photon verwandeln.[1])

Diese Umwandlungsprozesse können schematisch wie folgt dargestellt werden:

$$\hbar\omega \rightleftarrows \varepsilon^+ + \varepsilon^-. \tag{138, 1}$$

In dem angeführten Beispiel werden auf Grund der elektromagnetischen Wechselwirkung Teilchen erzeugt und vernichtet.

Eine andere Art von Prozessen, bei denen Teilchen entstehen, sind die sogenannten *Prozesse mit starker Wechselwirkung*. Als Beispiel derartiger Wechselwirkungen möge die Reaktion

$$\pi^- + p = p + K + \widetilde{K} \tag{138, 2}$$

dienen. Bei diesem Prozesse stößt ein π^--Meson mit einem Proton zusammen, und es entsteht ein K-Mesonenpaar.

Elementarteilchen wandeln sich auch bei schwachen Wechselwirkungen, die zu einem radioaktiven Zerfall führen, ineinander um. Beispielsweise wandelt sich ein Neutron spontan in ein Proton um, wobei ein Elektron e^- und ein Neutrino ν ausgestrahlt werden:

$$n \rightarrow p + e^- + \nu. \tag{138, 3}$$

Beim radioaktiven Positronen-Zerfall von Kernen ist auch die umgekehrte Reaktion

$$p \rightarrow n + e^+ + \tilde{\nu} \tag{138, 3'}$$

möglich. Insbesondere zerfallen Mesonen:

$$\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu, \tag{138, 4}$$

$$\mu^+ \rightarrow e^+ + h\nu + \tilde{\nu}. \tag{138, 4'}$$

Die Gegenüberstellung der angeführten Schemata zeigt, daß das Neutron nicht als ein aus einem Proton und Elektron zusammengesetztes Teilchen betrachtet werden kann. Ebenso kann auch das Proton nicht als aus einem Neutron und Positron bestehend angesehen werden. Wir haben es bei der Umwandlung $n \rightleftarrows p$ nicht mit einer Ausstoßung fertiger Teilchen, sondern mit der Entstehung neuer Teilchen ($\varepsilon^+, \varepsilon^-, \hbar\omega$) zu tun (ähnlich, wie das vom Atom ausgestrahlte Lichtquant sich nicht im fertigen Zustand im Atom verbirgt, sondern als Ergebnis der Verwandlung der Energie des angeregten Atoms in Strahlungsenergie neu entsteht).

Im Falle der Mesonen haben wir es wieder nicht mit dem Zerfall von Mesonen in fertige Teilchen, aus denen es zusammengesetzt ist, zu tun, sondern mit deren Umwandlung, wobei neue Teilchen entstehen.

---

[1]) Der Impuls- und Energiesatz verlangen, daß an diesem Prozeß ein dritter Körper (z. B. ein Atomkern oder ein zweites Photon) teilnimmt.

Alle diese Erscheinungen haben mit der Mechanik eines Teilchensystems nichts mehr gemein: *Die Anzahl der Teilchen selbst und ihre Natur erleiden Veränderungen.* Wir haben es bei diesen Erscheinungen mit Systemen zu tun, die eine unbestimmte, unbegrenzt große Zahl von Freiheitsgraden besitzen. Systeme solcher Art sind eher Feldern als mechanischen Systemen materieller Teilchen verwandt. Insbesondere im Bereich großer Energien verschwindet jene Grenze, die uns gestattet, die „wirklichen" Teilchen, die Elektronen, Protonen, Neutronen, Atomkerne, Atome usw. von den „ephemeren" Photonen zu unterscheiden. Die Gesetzmäßigkeiten, die die Teilchen der ersten Art leiten, bilden im wesentlichen den Gegenstand der Quantenmechanik, während wir die Photonen als Forschungsobjekte der Theorie des elektromagnetischen Feldes betrachten.[1]) Diese Grenze beruht auf der Tatsache, daß die aufgezählten Teilchen eine Ruhmasse m_0 besitzen und bei nichtrelativistischen Energien $E \ll m_0c^2$ nicht neu entstehen können, sondern unverändert bleiben.

Die Ruhemasse des Photons dagegen ist Null, so daß es unter allen Umständen ein relativistisches Teilchen ist, das bei beliebig kleinen Energien entstehen oder verschwinden kann.

Werden die Energien mit den Ruheenergien der Teilchen vergleichbar, dann werden alle Teilchen den Photonen ähnlich: Sie entstehen, verschwinden und verwandeln sich ineinander. Daher ist es bei diesen großen Energien zweckmäßiger, von einem Elektronen-Positronenfeld, einem Mesonenfeld, Protonen- oder Neutronenfeld („Nukleonenfeldern") zu sprechen als von einem System gegebener Teilchen.[2])

In den letzten Jahren brachten theoretische Ideen für die Entwicklung der Quanten-Feldtheorie bemerkenswerte Erfolge. Jedoch niemandem und nirgends gelang es bisher, endgültige Erfolge zu erzielen.

Bereits in der Quantentheorie des elektromagnetischen Feldes wurde es deutlich, daß die Ausweitung der Theorie über die Rahmen der einfachsten Prozesse der Emission, Absorption und Streuung von Photonen auf beliebige elektromagnetische Vorgänge unter Einschluß der Wechselwirkung von Teilchen zu grundsätzlichen Schwierigkeiten führt. Man hat es in diesen Fällen mit einer unendlichen Zahl von Photonen zu tun. Dabei zeigt es sich, daß ebenso wie in der klassischen Elektronentheorie die elektromagnetische Masse der geladenen Teilchen unendlich ist.

Dieses Ergebnis tritt auch in der Theorie anderer Felder auf. Das Problem der Teilchenmasse ist eine der schwierigsten, bisher nicht gelösten Aufgaben der Theorie.

Einen besonderen Platz nimmt in der modernen Theorie die von Dirac entwickelte relativistische Theorie des Elektrons ein. Sie ist eine direkte Verallgemeinerung der nichtrelativistischen Quantenmechanik des Elektrons für den Fall großer Geschwindigkeiten.

---

[1]) Vgl. § 118.

[2]) Ähnlich, wie wir die Quantentheorie des elektromagnetischen Feldes im Sinne hatten, als wir von den Photonen sprachen. Vgl. § 1.

In Verbindung mit der Quantenfeldtheorie erlaubt diese Theorie, zahlreiche relativistische Erscheinungen zu berechnen, wie die Umwandlung von Lichtquanten in Elektronen und Positronen und umgekehrt, die Streuung des Lichts an Elektronen und andere Prozesse. Sie gibt eine vollständige Theorie der Bewegung eines schnellen Elektrons in einem äußeren Feld, beispielsweise im COULOMBfeld eines Atomkerns. Besonders interessant sind die Korrekturen, die in diese Bewegung durch die Nullpunktsschwingungen des elektromagnetischen Feldes und durch die Polarisation des Vakuums hineingebracht werden. Gegenwärtig sind die Effekte experimentell bestätigt und liefern den Beweis für eine überraschende Tatsache: Im Vakuum existieren konstante Nullpunktsschwingungen ähnlich denen, wie sie der feste Körper besitzt, und weiterhin, auf Grund der Bildung von Elektronen-Positronen-Paaren und deren Zerstrahlung entsteht eine Polarisation dieses Vakuums. Auf Grund der Kleinheit der elektrischen Ladung eines Elektrons ist es möglich, alle diese Erscheinungen mit Hilfe der Störungstheorie zu errechnen.

Zur Beseitigung divergenter Ausdrücke aus den Rechnungen werden besondere Methoden der „Renormierung“ verwendet, die es gestatten, die Divergenzen schrittweise in jeder Näherung zu beseitigen.[1])

Die Anwendung dieser Methoden für den Fall starker Wechselwirkungen, wie der Wechselwirkung des Mesonenfeldes mit Nukleonen, ist bisher noch nicht gelungen. Die Ursache ist die, daß die Methoden der „Renormierung“ ansich die Probleme der Eigenmasse der Teilchen und ihrer Strukturnicht lösen, sondern nur eine künstliche Annahme bedeuten, die es erlaubt, die explizite Betrachtung physikalischer Prozesse im Bereich kleinster Dimensionen zu umgehen.

§ 139. Einige erkenntnistheoretische Fragen

Mit der Entwicklung der Quantenmechanik ist das theoretische physikalische Denken in die Periode eines neuen Umbruchs physikalischer Vorstellungen eingetreten, die bisher als evident und unerschütterlich galten. Diese radikale Umgestaltung der physikalischen Grundvorstellungen betrifft vor allem die Begriffe des Teilchens und seiner Bewegungsprinzipien und ist gegenwärtig im Begriffe, in eine neue, noch tiefere Phase einzutreten.

Die idealistischen Philosophen bemühen sich, diesen Umbruch als Krisis des Materialismus darzustellen.

Bekanntlich haben die philosophierenden Reaktionäre in den Zeiten des Erscheinens von LENINS Werk „Materialismus und Empiriokritizismus“ ebenfalls versucht, den Materialismus mit Hilfe der „allerneuesten“ Ergeb-

[1]) Siehe Ахиезер, А. И., и В.Б. Берестецки: Квантовая электродинамика (ACHIJESER, A.I., und W.B. BERESTEZKI: Quantenelektrodynamik), Moskau 1959 (deutsche Übersetzung: Leipzig 1960), sowie Боголюбов, Н.Н., и Д.В. Ширков: Введение в теорию квантованных полей (BOGOLJUBOW, N.N., und D.W. SCHIRKOW: Einführung in die Quantenfeldtheorie), Moskau 1957 (engl. Übersetzung: BOGOLIUBOV, N.N., und D.V. SHIRKOV: Introduction to the Theory of Quantized Fields, New York — London 1959.

nisse der damaligen Physik zu widerlegen. LENIN hat in seiner tiefschürfenden und scharfen Analyse die Haltlosigkeit dieser Versuche aufgezeigt und erklärt, daß die wissenschaftlichen Grundlagen des dialektischen Materialismus nicht durch die Entdeckung der „elektromagnetischen" oder einer anderen Natur der stofflichen Materie erschüttert werden können. Was aber den Umbruch der physikalischen Begriffe betrifft, so stellt er vom Standpunkt der materialistischen Erkenntnistheorie ein notwendiges Moment im Prozeß der Erkenntnisentwicklung dar. LENIN hat aufgedeckt, in welches Gestrüpp philosophischen Wirrwarrs ein Forscher geraten kann, der nicht zwischen dem Umbruch der konkreten physikalischen Vorstellungen von der Materie und der von der Reaktion gepredigten Krise des Materialismus unterscheidet.

Die gegenwärtige Situation in der Methodologie der theoretischen Physik des Auslands unterscheidet sich dem Wesen nach nicht von jener, die LENIN im „Materialismus und Empiriokritizismus" untersucht hat. Das bürgerliche philosophische Denken versucht auch heute die Entwicklung der Naturwissenschaften zu reaktionären, obskuren Zwecken zu mißbrauchen. Diese Tendenzen zeugen vom Bestehen einer ununterbrochenen Krise des bürgerlichen philosophischen Denkens, die von ihm nicht überwunden werden kann, weil sie aus seiner ganzen sozialen Natur hervorgeht.

Die Krise des ausländischen philosophischen Denkens spiegelt sich auch in den Aussagen über das Wesen und über die Bedeutung der Quantenmechanik wider. Die Kopenhagener physikalische Schule hat sich bereits bei ihrem Entstehen mit dem Machismus verbunden und im weiteren Verlauf die Entwicklung subjektivistischer Anschauungen über das Wesen der Quantenmechanik wesentlich gefördert.

N. BOHR geht bei seiner Deutung der Quantenmechanik[1]) vom sogenannten Komplementaritätsprinzip aus. Nach diesem Prinzip sind zwei Klassen von Meßvorrichtungen möglich: Die erste ermöglicht die Bestimmung impulsenergetischer Zusammenhänge, die zweite raum-zeitlicher Zusammenhänge. Eine gleichzeitige Anwendung beider Vorrichtungen wird ausgeschlossen. Somit zerfällt die „Quantenbeschreibung" von Erscheinungen in zwei sich gegenseitig ausschließende Klassen. Sie ergänzen sich komplementär in dem Sinne, daß sie zusammengenommen erst eine vollständige klassisch-physikalische Beschreibung geben.

Aus dem dargelegten Inhalt des Komplementaritätsprinzips ist ersichtlich, daß in ihm nicht die Tatsache der Existenz ihrer Natur nach neuer Objekte, sondern die einzelnen Möglichkeiten der makroskopischen Meßvorrichtungen hervorgehoben werden. Mit anderen Worten, dieses Prinzip stellt nicht die objektiven Eigenheiten der Mikrowelt in den Vordergrund, aus denen allein die Unmöglichkeit folgt, sie mit den Methoden der klassischen Physik zu erforschen, sondern die Möglichkeiten eines Beobachters, der mit makroskopischen Größen und Begriffen arbeitet.

Diese Tendenz des BOHRschen Komplementaritätsprinzips hat zweierlei zur Folge:

[1]) Siehe BOHR, N.: Kann man sagen, daß die quantenmechanische Beschreibung der physikalischen Realität vollständig ist? Usp. fiz. Nauk 16 (1936) 446.

Erstens entwickeln BOHR und noch mehr seine Anhänger dieses Prinzip zu einer besonderen *philosophischen Konzeption der Komplementärität*, für die die Leugnung der Kausalität und Objektivität der Mikroerscheinungen kennzeichnend ist.[1]) Von dieser Konzeption ausgehend, spricht BOHR „von der Unzulänglichkeit des gewohnten Standpunkts der Naturphilosophie für die Beschreibung von physikalischen Erscheinungen solcher Art, mit denen wir es in der Quantenmechanik zu tun haben"[2]). JORDAN aber erklärt direkt die „Liquidierung des Materialismus"[3]).

Zweitens führt die Anwendung des in Rede stehenden Prinzips in der Physik zur subjektiven Deutung der Wellenfunktion und des Zustandsbegriffs in der Quantenmechanik. Die Wellenfunktion wird nicht als objektives Charakteristikum einer Quantengesamtheit, sondern als Ausdruck der Kenntnisse des Beobachters aufgefaßt, die dieser als Ergebnis der Messungen erhält. Die Realität eines bestimmten Zustandes von Mikrosystemen wird mit den Kenntnissen des Beobachters von Mikrosystem identifiziert, d.h. aus einer objektiven Kategorie in eine subjektive verwandelt.

Bei der Analyse dieser Auffassungen muß berücksichtigt werden, daß die Kopenhagener Schule vom positivistischen Standpunkt ausgeht, d. h. von Anbeginn an die objektive Existenz der Materie leugnet und sich auf die Ordnung der „Beobachtungsergebnisse" beschränkt. Der positivistischen Auffassung zufolge stellen weder die klassische Physik noch die Quantenphysik Abbildungen der objektiven Welt dar, sondern sind nur mathematische Konstruktionen. Dabei können in der „Konstruktion" der klassischen Physik Subjekt und Objekt voneinander getrennt werden, in der „Konstruktion" der Quantenmechanik aber nicht, da das Subjekt durch die Messung „eine physikalische Realität herbeiführt". Es handelt sich somit nicht um die Analyse der Beziehungen zwischen dem erkennenden Subjekt und dem Objekt als Teile der objektiven Welt, sondern um die Analyse dieser Konstruktionen, d. h. um eine Analyse in der Begriffssphäre.

Ausgehend von dieser Stellung versuchen die Positivisten den Materialismus dadurch zu widerlegen, daß sie ihn zuerst mit bestimmten begrenzten physikalischen oder philosophischen Begriffen verbinden und sodann als unzureichend erklären.

Allein vom Standpunkt des Materialismus ist schon die Möglichkeit der Erkenntnis durch das Bestehen materieller Bindungen zwischen dem erkennenden Subjekt und dem zu erkennenden Objekt gegeben. In der Physik wird diese Bindung mit Hilfe verschiedener Vorrichtungen verwirklicht. Solche Vorrichtungen wirken immer auf das Objekt, und umgekehrt wirkt auch das Objekt auf die Vorrichtung ein. In der klassischen Physik wurde angenommen, daß diese Wechselwirkung beliebig klein gemacht werden kann. Im Quantenbereich stellte es sich heraus, daß dieser Einfluß nicht beliebig klein sein kann. Wir sahen, daß die Meßvorrichtungen tatsächlich den Zustand der Systeme ändern und damit eine Gesamtheit in eine andere verwandeln können.

---

[1]) Vgl. z. B. BOHR, N.: Atomtheorie und Naturbeschreibung. Berlin 1931.

[2]) Siehe BOHR, N.: loc. cit. S. 570.

[3]) Vgl. [27].

Es wäre jedoch absurd, den Materialismus mit der prinzipiellen Kleinheit der Wechselwirkungen zu verbinden. Die im Quantenbereich festgestellte Endlichkeit der Wechselwirkungen untergräbt weder den Materialismus, noch zieht sie der Erkenntnis irgendwelche Grenzen.

So zum Beispiel werden beim Studium der kosmischen Strahlung Zählrohre oder andere Vorrichtungen angewandt. Diese Vorrichtungen verändern den Zustand der einzelnen in ihnen festgestellten Teilchen und führen sie in eine andere Gesamtheit über, aber sie verändern nicht im ganzen jene Gesamtheit, die man als Gesamtheit der kosmischen Strahlung bezeichnen könnte.

Daher erforscht die Quantenmechanik in Wirklichkeit die objektive, unabhängig vom Beobachter existierende Natur der quantenmechanischen Gesamtheit.

Dabei untersucht die Quantenmechanik die Eigenschaften einer einzelnen Mikroerscheinung, indem sie statistische Gesetzmäßigkeiten studiert. Diese statistischen Gesetzmäßigkeiten besitzen einen durchaus objektiven Charakter. So erfolgt z.B. der Zerfall radioaktiver Atome in der Natur statistisch gesetzmäßig von selbst, ohne irgendeine Einmischung von Messungen.

Es wäre daher falsch, zu behaupten, die Statistik würde durch die Messung in die Erscheinung hineingetragen. Die statistische Gesetzmäßigkeit besteht unabhängig von den Messungen als eine objektive Gesetzmäßigkeit der Natur.

In der klassischen Physik kann eine Gesetzmäßigkeit auch in einer anderen, nicht statistischen Form formuliert werden. Der Zustand eines isolierten Systems wird zu jedem beliebigen Zeitpunkt durch seinen Zustand in einem gewissen Anfangszeitpunkt eindeutig bestimmt. Ein solcher Ausdruck gesetzmäßiger Zusammenhänge, die in der Welt der physikalischen Erscheinungen herrschen, ist aber in Wirklichkeit nur genähert. Die Isolierung eines Systems läßt sich in der Natur nur bis zu einer gewissen Genauigkeit, niemals aber vollständig verwirklichen und ist auch im klassischen Bereich in Wirklichkeit nur möglich, um allereinfachste Gesetzmäßigkeiten auszudrücken.

Auf alle Erscheinungen ausgedehnt, führt eine solche Kausalität zum Kalvinismus, zur Prädestination, in der, einem Ausdruck von ENGELS zufolge, „die Notwendigkeit zum Rang des Zufalls erniedrigt wird“[1]). Dabei drängen aber die Positivisten dem Materialismus diese beschränkte Auffassung von der Kausalität auf und erklären den Materialismus für nicht stichhaltig, wenn diese Auffassung sich als nicht universell herausstellt.[2])

Im Quantenbereich ist eine Isolierung einer Gesamtheit nur als Ganzes möglich. Die Wellenfunktion, die den Zustand der Gesamtheit ausdrückt, ist eindeutig durch die SCHRÖDINGERgleichung

$$i h \frac{\partial \psi}{\partial t} = H \psi \qquad (129,\ 1)$$

für jeden beliebigen Zeitpunkt bestimmt, wenn sie für den Ausgangszeitpunkt bekannt ist. Somit bleibt die einfachste Form des Kausalzusammenhangs für die Gesamtheit erhalten.

---

[1]) Vgl. [18].

[2]) Vgl. z.B. [27].

Einzelereignisse dagegen werden durch eine statistische Gesetzmäßigkeit erfaßt. Diese Gesetzmäßigkeit ist nicht eine Folge aus den fehlenden gesetzmäßigen Bindungen innerhalb der Welt der Einzelerscheinungen, wie das die Positivisten behaupten. Im Gegenteil, gerade die statistische Gesetzmäßigkeit ist der Ausdruck des allgemein Gesetzmäßigen in den Einzelerscheinungen.

Es wäre falsch, anzunehmen, man könnte (evtl. in der Zukunft) den Begriff der klassischen Kausalität auf einzelne Mikroerscheinungen anwenden, wie das für isolierte Systeme möglich ist. Es ist eher wahrscheinlich, daß eine solche Isoliertheit in der Welt der Atomerscheinungen überhaupt nicht besteht.

Wenn dem so ist, dann wird auch die kommende Entwicklung der Atomphysik den Weg des Ausbaus und der Vertiefung der statistischen Methode gehen, durch deren Erfassung sich die weiteren Gesetzmäßigkeiten im Aufbau der Atome, Atomkerne und der Elementarteilchen selbst klären werden.[1]) Die Entdeckung der Energieniveaus der Atome, ferner der Fein- und Hyperfeinstruktur (Energieunterschiede in der Größenordnung von 10^{-12}, 10^{-15}, 10^{-18} erg), die durch die Entwicklung der Technik des statistischen Experiments erreicht wurde, können als glänzende Veranschaulichung dieser Methode und als bemerkenswerte Bestätigung zu LENINS These von der Erkennbarkeit der Materie und der Unausschöpfbarkeit ihrer Eigenschaften dienen.

Wir wollen nun die Auffassung der Kopenhagener Schule vom Begriff der Wellenfunktion untersuchen. Mit größter Deutlichkeit wurde diese Auffassung anläßlich der Diskussion zwischen EINSTEIN und BOHR klargelegt.[2]) In dieser Diskussion wurde folgendes Beispiel untersucht: Zwei Teilchen 1 und 2 mögen einen Zusammenstoß erleiden. Ihr Zustand vor dem Zusammenstoß sei zum Anfangszeitpunkt durch die Wellenfunktion

$$\Psi^0(x_1, x_2) = \psi^0(x_1)\, \psi^0(x_2) \qquad (139, 2)$$

beschrieben. Die Wellenfunktion dieser Teilchen nach dem Zusammenstoß und nach Ablauf einer hinreichend langen Zeit möge $\Psi(x_1, x_2)$ sein. Diese Funktion wird nicht mehr das Produkt von Funktionen sein, die getrennt von x_1 und x_2 abhängen.

Jetzt messen wir eine beliebige Größe, die sich nur auf das erste Teilchen bezieht, etwa den Impuls p_1 dieses Teilchens. Nach dieser Messung wird die

[1]) In der Folge können solche neuen physikalischen Erscheinungen festgestellt werden, die wir heute nicht einmal zu vermuten in der Lage sind und die vielleicht den Aufbau einer nichtstatistischen Theorie der Mikroerscheinungen ermöglichen werden. Behauptungen, die sich jetzt als Widersprüche darstellen, können sich in Zukunft als widerspruchsfrei herausstellen. So wurde während der Blütezeit der klassischen Thermodynamik jede Behauptung, die Wärme könne von selbst von einem kalten Körper zu einem wärmeren übergehen, als offensichtlich unwissenschaftlich und dem „zweiten Hauptsatz" der Thermodynamik widersprechend abgelehnt. Wir wissen aber, daß die spätere Entwicklung diese Möglichkeit mit der klassischen Formulierung des zweiten Hauptsatzes im neuen Rahmen der kinetischen Theorie der Materie ausgesöhnt hat.

[2]) Siehe Phys. Rev. 48 (1935) 696.

Wellenfunktion des ersten Teilchens $\psi_{p1}(x_1)$ sein. Wir entwickeln $\Psi(x_1, x_2)$ nach den Funktionen $\psi_p(x_1)$:

$$\Psi(x_1, x_2) = \int \varphi_p(x_2)\, \psi_p(x_1)\, dp, \tag{139, 3}$$

wo $\varphi_p(x_2)$ die Amplituden in der Entwicklung von $\Psi(x_1, x_2)$ nach $\psi_p(x_1)$ sind. Ergibt die am ersten Teilchen durchgeführte Messung den Impuls p_1, dann reduziert sich die Wellenfunktion auf ein Überlagerungsglied von (139, 3):

$$\Psi(x_1, x_2) \to \varphi_{p1}(x_2)\, \psi_{p1}(x_1). \tag{139, 4}$$

Daher verändert sich auch der Zustand des zweiten Teilchens, obwohl an ihm keinerlei Messungen durchgeführt wurden und obwohl es schon lange nicht mehr in Wechselwirkung mit dem ersten steht. Man sagt demzufolge, die „Kenntnisse" von diesem Teilchen hätten sich geändert und somit auch sein Zustand, d.h., in dieser Auffassung wird der Begriff des Zustands dem Begriff „Kenntnis des Zustands" gleichgesetzt.

Und das ist eben die subjektive Behandlung der Wellenfunktion. Sie hängt damit zusammen, daß für die Kopenhagener Schule überhaupt der statistische Charakter der Quantenmechanik in den Hintergrund tritt.

In der Quantenmechanik werden die Zustände der Teilchen in Wirklichkeit nicht „an sich" festgestellt, sondern *durch die Zugehörigkeit der Teilchen zu einer bestimmten* (reinen oder gemischten) *Gesamtheit.* Diese Zugehörigkeit besitzt objektiven Charakter und hängt nicht von den Kenntnissen des Beobachters ab. Entsprechen diese Kenntnisse nicht der Natur der Gesamtheit, dann können sie zu keinen weiteren als höchstens sinnlosen neuen Kenntnissen führen.

Wie wir in diesem Lehrbuch erklärten, stellen die Meßgeräte Spektralanalysatoren dar: Sie zerlegen die ursprüngliche Gesamtheit nach Untergesamtheiten, deren Charakter nicht nur von der Natur der Gesamtheit, sondern wesentlich auch von der Art des Analysators selbst abhängt.

Im angeführten Beispiel wird eine Analyse nach einem dem ersten Teilchen zugehörenden Merkmal durchgeführt. Da aber in der ursprünglichen Gesamtheit $\Psi(x_1, x_2)$ eine durch ihre Wechselwirkung bedingte Korrelation zwischen den beiden Teilchen bestand, so trennt die Zerlegung nach dem Merkmal p_1 gleichzeitig eine Untergesamtheit für das zweite Teilchen ab, d.h., nach der Messung gehört dieses einer anderen, durch die Wellenfunktion $\varphi_{p1}(x_2)$ charakterisierten Untergesamtheit an.

Die Zustandsänderung des zweiten Teilchens ist daher nicht durch die Änderung der „Kenntnisse" von ihm bedingt, sondern durch die Wechselwirkung zwischen dem ersten und zweiten Teilchen vor der Messung. Hätte diese Wechselwirkung nicht bestanden, dann hätte auch die Zustandsänderung des ersten Teilchens keinen Einfluß auf den Zustand des zweiten gehabt [die Wellenfunktion $\Psi(x_1, x_2)$ wäre ein Produkt der Funktionen von x_1 und x_2 geblieben]. Unser Beispiel zeigt besonders deutlich das Wesen der durch die Wechselwirkung hervorgerufenen Korrelation. Nehmen wir an, der Impuls des ersten Teilchens wäre vor dem Zusammenstoß gleich p_1^0, der des zweiten

gleich p_2^0 gewesen. Wird dann nach dem Zusammenstoß der Impuls des ersten Teilchens gleich p_1, dann muß nach dem Impulssatz der Impuls des zweiten Teilchens $p_2 = p_1^0 + p_2^0 - p_1$ sein. [$\varphi_{p1}(x_2)$ ist also eine DE BROGLIEsche Welle mit dem Impuls $p_2 = p_1^0 + p_2^0 - p_1$.] Die Sortierung der Teilchen 1 nach dem Impuls stellt daher zugleich auch eine Sortierung der Teilchen 2 nach dem Impuls dar.

Wir sehen somit, *daß die subjektive Auffassung der Wellenfunktion darauf beruht, daß ihre statistische Wesenheit vergessen wird.*

Die Wellenfunktion oder allgemeiner die Dichtematrix charakterisiert objektiv die quantenmechanische Gesamtheit.[1]) Eine gegebene Funktion Ψ (oder Dichtematrix) bestimmt sämtliche möglichen Zerlegungen der gegebenen Gesamtheit in bezug auf beliebige analysierende Meßvorrichtungen.

Der Vorgang, ursprüngliche Gesamtheiten nach irgendeinem Merkmal in Untergesamtheiten zu zerlegen, geht nicht nur in den Laboratorien, sondern auch unmittelbar in der Natur vor sich. In allen Fällen, wo keine Phasenbeziehungen zwischen verschiedenen Zuständen $\psi_n(x)$, die zur Überlagerung

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) \tag{139, 5}$$

gehören, bestehen, können wir von einer „Messung" der Größe n sprechen, da in diesen Fällen der reine Zustand $\psi(x)$ durch eine Mischung von Zuständen $\psi_n(x)$ mit den Wahrscheinlichkeiten $|c_n|^2$ ersetzt werden kann.[2])

Nach dieser Analyse können wir den eigentlichen Inhalt der EINSTEIN-BOHRschen Diskussion behandeln. EINSTEIN und seine Mitarbeiter[3]) behaupteten die Unvollständigkeit der Quantenmechanik[4]). Sie wiesen darauf hin, daß es unmöglich ist, gleichzeitig bei einem Teilchen p und x zu messen (obwohl jede dieser Größen getrennt für sich meßbar ist), ohne unmittelbar auf das Teilchen einzuwirken. Das von ihnen angeführte Beispiel bezieht sich auf die spezielle Form

$$\Psi(x_1, x_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{\hbar}(x_1 - x_2 - x_0)p}\, dp = 2\pi \cdot \delta(x_1 - x_2 - x_0), \tag{139, 6}$$

wo x_0 eine gewisse Konstante ist. Messen wir zunächst den Impuls des ersten Teilchens und erhalten den Wert p, dann geht aus der Zerlegung von (139, 6)

---

[1]) Die Bedeutung der Wellenfunktion als Charakteristikum einer quantenmechanischen Gesamtheit wird besonders gründlich von NIKOLSKI hervorgehoben. Siehe [43].

[2]) Das erfolgt z. B., wenn die verschiedenen $\psi_n(x)$ angehörenden Bündel räumlich divergieren. Wir bemerken noch, daß es keinen Sinn hätte, die in der Quantenmechanik errechneten Wahrscheinlichkeiten in kinetischen Gleichungen zu verwerten, wenn die erwähnte Zerlegung nicht objektiv in der Natur vor sich ginge. Die Praxis ergibt daher, daß diese Anwendung der Quantenmechanik wohl zu den wichtigsten gehört.

[3]) Siehe EINSTEIN, A., B. PODOLSKI und N. ROSEN: Kann man sagen, daß die quantenmechanische Beschreibung der physikalischen Realität vollständig ist? Usp. fiz. Nauk **16** (1936) 440.

[4]) Es handelt sich um die Vollständigkeit der Quantenmechanik innerhalb ihres Anwendungsbereichs. Daß die Entwicklung der physikalischen Theorie der Mikrowelt mit der Quantenmechanik nicht abgeschlossen ist, wird von niemandem bestritten.

unmittelbar hervor, daß der Impuls des zweiten Teilchens $-p$ sein muß. Seine Koordinate x_2 dagegen bleibt unbestimmt. An Stelle des Impulses könnten wir auch die Koordinate messen. Nehmen wir an, wir hätten den Wert $x_1 = x$ erhalten. Dann folgt aus (139, 6), daß die Wellenfunktion des zweiten Teilchens $\delta(x - x_2 - x_0)$ ist, was $x_2 = x + x_0$ entspricht, d. h., wir haben die Koordinate des zweiten Teilchens bestimmt. Der Impuls des zweiten Teilchens in diesem Zustand bleibt dagegen unbestimmt. EINSTEIN und seine Mitarbeiter folgerten daraus, daß die Quantenmechanik unvollständig sei, da sie die gleichzeitige Feststellung von p_2 und x_2 ausschließt, obwohl die Meßvorrichtung auf das zweite Teilchen nicht eingewirkt hat.

N. BOHR widerlegt in seiner Antwort an EINSTEIN und dessen Mitarbeiter diesen Standpunkt, wobei er vom Komplementaritätsprinzip ausgeht. Er behauptet, die Meßvorrichtungen wären grundsätzlich stets so eingerichtet, daß nur p *oder* x festgestellt werden können. Die Quantenmechanik wäre daher vollständig, da sie den Möglichkeiten der makroskopischen Vorrichtungen entspräche. Aber BOHRS Antwort enthielt nur zur Hälfte das Richtige. BOHR legt seiner Antwort das Komplementaritätsprinzip zugrunde, stellt die Möglichkeiten der Meßgeräte in den Vordergrund, während das Wesen der Frage in der neuen Natur der Meßobjekte, der Mikroteilchen, liegt, für die der klassische Begriff der Bewegung längs einer Bahn nicht anwendbar ist. Ferner läßt BOHR die statistische Deutung der Wellenfunktion außer acht. Aus dieser Deutung folgt, wie MANDELSTAM als erster gezeigt hat[1]), daß es sich in dem von EINSTEIN angeführten Beispiel um die Zerlegung der ursprünglichen Gesamtheit $\Psi(x_1, x_2)$ in verschiedene, einander ausschließende Untergesamtheiten (einmal nach dem Merkmal p_1, das andere Mal nach x_1) handelt. Die Änderung des „Zustands" für das zweite Teilchen aber ist, wie wir oben dargelegt haben, nicht mit der Einwirkung der Meßvorrichtung verbunden, sondern mit der Korrelation der beiden Teilchen, wie sie vor der Messung bestand.

Bei der Kritik der Quantenmechanik auf Grund der Unmöglichkeit, selbst bei Nichteinwirkung der Meßvorrichtung gleichzeitig p und x messen zu können, übersehen EINSTEIN und seine Mitarbeiter die grundsätzlich andersartige Natur der Mikroteilchen. Sie setzen unausgesprochen voraus, daß die Mikroteilchen sich nicht von klassischen Teilchen unterscheiden und nur die Einwirkung der Apparatur die Ursache der Unbestimmtheitsbeziehung ist. Die Meßgeräte sind aber sowohl in der makroskopischen Physik wie in der Quantenphysik klassische Geräte. Es handelt sich also gar nicht um die Vorrichtungen. Die Unmöglichkeit der gleichzeitigen Messung von p und x entspringt nicht der Unvollkommenheit der gegenwärtigen Meßvorrichtungen, sondern ist durch die andere, vom Wesen der klassischen Teilchen verschiedene Wesenheit der Mikroteilchen bedingt.

Es ist überhaupt falsch, anzunehmen, das gegenwärtige physikalische Experiment sei zu ungenau, um gleichzeitig die „wirklichen" Impuls- und Koordinatenwerte von Mikroteilchen zu messen. Im Gegenteil, es ist hinlänglich

---

[1]) Nichtveröffentlichte Vorlesungen über Quantenmechanik von MANDELSTAM an der Moskauer Staatl. Universität im Jahr 1939.

genau, um zu beweisen, daß für Mikroteilchen dieses Größenpaar in der Natur nicht gleichzeitig existiert. Wir bringen ein Beispiel, das diese Behauptung veranschaulicht.[1]) Aus der Streuung von Röntgenstrahlen oder Elektronen an Atomen kann die Verteilung der Elektronen innerhalb der Atome (d.h. $|\psi(r)|^2$, vgl. § 79) gefunden werden. Dieses Experiment bedeutet also, daß die Elektronenkoordinaten innerhalb des Atoms bestimmt werden können. Das Ergebnis eines solchen Versuchs an Heliumatomen brachten wir in Abb.60. Aus ihm folgt, daß ein erheblicher Teil der Elektronen in einer solchen Entfernung vom Atommittelpunkt festgestellt wird, daß die Gesamtenergie E des Ausgangszustands kleiner als die potentielle Energie $U(r)$ wird.

Wir nehmen nun an, das Elektron besäße im Atom sowohl einen gewissen Impuls p als auch eine gewisse Koordinate r, dann wäre die Gesamtenergie $E_0 = \frac{p^2}{2m} + U(r)$, wodurch für alle in einem Abstand größer als 0,6 Å (vgl. Abb.60) festgestellten Elektronen $\frac{p^2}{2m} < 0$, d. h. der Impuls imaginär wäre. Das aber ist, von welchem Standpunkt man auch ausgehen mag, ein offensichtliches Absurdum.

Eine andere Möglichkeit bestünde in der Annahme, die wirkliche Energie des Elektrons im Atom wäre doch $E = \frac{p^2}{2m} + U(r) \left(\frac{p^2}{2m} > 0\right)$ und die in der Quantentheorie untersuchte Energie E_0 ist nur ein gewisser Mittelwert dieser „wirklichen“ Energie: $E_0 = \overline{E}$. Diese Annahme bedeutet aber, daß die Ionisierungsenergie für verschiedene Atome der gleichen Substanz, die sich nach dem Standpunkt der Quantenmechanik im gleichen Zustand E_0 befinden, in Wirklichkeit verschieden wäre. Die Schwankung dieser Energie $\Delta E = E - E_0$ wäre der Größenordnung nach gleich E_0, was für ein Heliumatom etwa 20 eV bedeuten würde; der Anteil der Elektronen, die mit Bestimmtheit an dieser Schwankung teilnähmen (d.h. Elektronen mit $U(r) > E$) wäre gleich 20%. Diese Schlußfolgerung widerspricht aber völlig jedem beliebigen Experiment zur Bestimmung der Ionisierungsenergie, z.B. dem Versuch von Franck und Hertz oder den Versuchen zur Bestimmung der Grenze des Photoeffekts. In Wirklichkeit wird nichts beobachtet, was dieser Schwankung im Wert der Ionisierungsenergie ähnlich wäre.

Die Annahme, ein Atomelektron besäße in einem gegebenen Energiezustand irgendwelche verborgenen Werte für das Größenpaar (p, x), widerspricht somit der Erfahrung.

Aus der Tatsache, daß das klassische Größenpaar (p, x) nicht das Charakteristikum der Bewegung von Mikroteilchen bildet, folgern die Positivisten, daß die Teilchen außerhalb des Raumes und der Zeit existieren. Dabei betrachten sie die Teilchen nicht als eine objektive Realität, sondern als einen Begriff, der dazu dient, die Beobachtungsergebnisse in ein mathematisches Schema zu bringen.

---

[1]) Im Grunde kann jeder beliebige Quantenversuch als solche Veranschaulichung dienen.

Die Quantenmechanik besitzt aber einen einfachen Ausdruck für die Tatsache, daß sich das Teilchen unabhängig von einem Beobachter in Raum und Zeit befindet, nämlich die Normierungsbedingung

$$\int |\psi(x, t)|^2 dt = 1. \tag{139, 7}$$

Diese Bedingung bedeutet, daß das Teilchen zu jedem beliebigem Zeitpunkt (t) in einem Raumpunkt (x) lokalisiert werden kann. Mit anderen Worten, das Teilchen kann immer in eine solche Wechselwirkung gebracht werden, daß es seine korpuskulare Natur äußert. Dabei geht es in einen Zustand über, bei dem der Impuls als physikalisches Charakteristikum von Teilchenzuständen seinen Sinn verliert. Haben wir es jedoch mit einem Zustand zu tun, in dem der Teilchenimpuls einen bestimmten Wert besitzt (eine sehr schmale Gruppe de Brogliescher Wellen), so können in diesem Zustand die Teilchen zu einem beliebigen Zeitpunkt in einem beliebigen Punkt eines (im Vergleich zur Wellenlänge) großen Raumbereichs lokalisiert werden.

Es gibt also keinen Fall, in dem die Quantenmechanik mit Objekten außerhalb des Raumes und der Zeit operieren würde: Die reale Quantengesamtheit ist immer in einem endlichen Raumbereich verwirklicht und besteht als solche eine endliche Zeit. Doch zeigt die Quantenmechanik, daß die Bewegung von Mikroteilchen in Raum und Zeit nicht mit der Bewegung materieller Punkte auf Bahnen identifiziert werden darf. Die Bewegung längs Bahnen ist nach der Quantenmechanik ein Spezialfall, der nur annähernd unter bestimmten Umständen verwirklicht wird (vgl. § 34).

Das scheinbare Paradoxon der Quantenmechanik entsteht nur in jenen Fällen, wo versucht wird, die neuen, von ihr festgestellten Gesetzmäßigkeiten vom Standpunkt der klassischen Mechanik aus zu begreifen. Dabei verallgemeinert aber die Quantenmechanik die klassische Mechanik, vertieft und erweitert über die engen Grenzen der Vorstellungen des klassischen Atomismus hinaus den Begriff der Bewegung. Demzufolge wäre es falsch, die Vorstellung von der Bewegung der Teilchen längs einer Bahn als „letzte Wahrheitsinstanz“ zu betrachten. Lenin betont in seinem Werk „Materialismus und Empiriokritizismus“, daß die Grundlage der materialistischen Erkenntnistheorie in der Anerkennung der Objektivität der Natur und der ihr eigenen Gesetzmäßigkeit liegt, und sagt:

> Doch der dialektische Materialismus betont nachdrücklich, daß jeder wissenschaftliche Lehrsatz über die Struktur und die Eigenschaften der Materie nur relative, annähernde Geltung hat, daß es in der Natur keine absoluten Schranken gibt, daß die sich bewegende Materie Verwandlungen durchmacht aus dem einen Zustand in einen anderen, der von unserem Gesichtspunkt aus anscheinend mit dem vorhergehenden unvereinbar ist usw. Mag vom Standpunkt des „gesunden Menschenverstandes“ die Verwandlung des unwägbaren Äthers in wägbare Materie noch so wunderlich, das Fehlen jeder anderen als elektromagnetischen Masse beim Elektron noch so „seltsam“, die Beschränkung der mechanischen Bewegungsgesetze auf nur ein Gebiet der Naturerscheinungen und ihre Unterordnung unter

die tieferen Gesetze der elektromagnetischen Erscheinungen noch so ungewöhnlich sein usw. – das alles ist nur eine weitere Bestätigung des dialektischen Materialismus.[1])

Die Quantenmechanik hat die Beschränktheit der klassischen Atomtheorie gezeigt und qualitativ neue Eigenheiten der Mikrowelt entdeckt, die in der Technik und in der Praxis des physikalischen Experiments ihre vollständige Bestätigung gefunden haben.

Die Quantenmechanik muß daher vom Standpunkt des dialektischen Materialismus aus als die wichtigste Etappe in der Entwicklung der Atomistik des 20. Jahrhunderts betrachtet werden. Diese Etappe zeugt von der außerordentlichen Macht des menschlichen Verstandes, dem es gelang, im scheinbaren Chaos der Mikroerscheinungen hinsichtlich ihrer Allgemeingültigkeit und Genauigkeit überraschende Gesetzmäßigkeiten festzustellen.

---

[1]) LENIN, W. I.: Materialismus und Empiriokritizismus, S. 251–252, Berlin 1949.

Anhang

I

Die FOURIERtransformation

Wir erwähnen zunächst das DIRICHLETsche Integral, das in der Theorie der FOURIERintegrale eine Rolle spielt:

$$\lim_{m \to \infty} \frac{1}{\pi} \int_a^b \varphi(z) \frac{\sin mz}{z} dz, \tag{1}$$

wo $\varphi(z)$ eine beliebige Funktion ist. Dieses Integral weist folgende Eigenschaften auf: 1. ist $a, b > 0$ oder $a, b < 0$, dann ist dieses Integral gleich 0; 2. ist $a < 0$, $b > 0$, so ist es gleich $\varphi(0)$ (für stetige Funktionen).[1] Wir können die unter dem Integralzeichen stehende Funktion $\frac{1}{\pi} \frac{\sin mz}{z}$ und die Wahl der Grenze ($m \to \infty$) durch das Symbol $\delta(z)$ bezeichnen, so daß das Integral folgende Form erhält:

$$\int_a^b \varphi(z)\, \delta(z)\, dz \begin{cases} = 0 & \text{wenn} \quad a, b > 0 \quad \text{oder } a, b < 0, \\ = \varphi(0), & \text{wenn} \quad a < 0, \quad b > 0. \end{cases} \tag{2}$$

Das Symbol $\delta(z)$ wird oft als δ-Funktion (*Deltafunktion*) bezeichnet. Die allgemeine Definition des δ-Symbols ist im Anhang III gegeben. Wir gehen zum Beweis der Äquivalenz der Formeln (13, 1), (13, 5) bzw. (13, 3), (13, 6) über und wollen, um die Berechnungen abzukürzen, den eindimensionalen Fall behandeln und die Richtigkeit der Gleichung

$$\overline{p_x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(p_x)\, p_x^n \varphi(p_x)\, dp_x = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \left(-ih \frac{\partial}{dx}\right)^n \psi(x)\, dx \tag{3}$$

beweisen, wo $\varphi(p_x)$ die FOURIERkomponente von $\psi(x)$ ist:

$$\varphi(p_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) \frac{e^{-i\frac{p_x x}{h}}}{(2\pi h)^{1/2}} dx; \tag{4}$$

---

[1]) Siehe z. B. [53].

n ist ein positiver ganzer Exponent. Zum Beweis setzen wir in (3) an Stelle von $\varphi(p_x)$ und $\varphi^*(p_x)$ die entsprechenden Ausdrücke aus (4) ein. Wir haben dann

$$\overline{p_x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x') \frac{e^{i\frac{p_x x'}{h}}}{(2\pi h)^{1/2}} dx' \cdot p_x^n \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) \frac{e^{-i\frac{p_x x}{h}}}{(2\pi h)^{1/2}} dx. \tag{5}$$

An Stelle des Produkts $p_x^n e^{-i\frac{p_x x}{h}}$ können wir auch schreiben $\left(ih\frac{\partial}{\partial x}\right)^n e^{-i\frac{p_x x}{h}}$. Dann erhalten wir

$$\overline{p_x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_x}{2\pi h} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x') e^{i\frac{p_x x'}{h}} dx' \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) \left(ih\frac{\partial}{\partial x}\right)^n e^{-i\frac{p_x x}{h}} dx. \tag{6}$$

Wir führen im letzten Integral eine n-malige partielle Integration durch, wobei wir annehmen, daß $\psi(x)$ und ihre Ableitungen an den Integrationsgrenzen $x = \pm\infty$ Null werden. Wir finden

$$\overline{p_x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_x}{2\pi h} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x') e^{i\frac{p_x x'}{h}} dx' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\frac{p_x x}{h}} \left(-ih\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi(x)\, dx; \tag{7}$$

Jetzt ändern wir die Reihenfolge der Integration und integrieren zuerst nach p_x:

$$\overline{p_x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x')\, dx' \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-ih\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi(x)\, dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\frac{p_x(x'-x)}{h}} \frac{dp_x}{2\pi h}. \tag{8}$$

Nun führen wir die Variablen $\zeta = \frac{p_x}{h}$, $z = x' - x$ ein. Führen wir im letzten Integral von (8) die Integration nach ζ in den endlichen Grenzen von $-m$ bis $+m$ durch und gehen danach zur Grenze $m \to \infty$ über, so können wir (8) in folgender Form schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \overline{p_x^n} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\left(-ih\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi(x)\right] dx \cdot \lim_{m\to\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x+z)\, dz \frac{\sin mz}{z} = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\left(-ih\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi(x)\right] dx \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x+z)\, \delta(z)\, dz. \end{aligned}\right\} \tag{8'}$$

Nach (2) $[(a = -\infty, b = +\infty), \varphi(z) = \psi^*(x+z)]$ haben wir

$$\overline{p_x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\left(-ih\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi(x)\right] \psi^*(x)\, dx = \int \psi^*(x) \left(-ih\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi(x)\, dx. \tag{9}$$

Damit ist (3) bewiesen. Eine ganze rationale Funktion von p_x hat die Form $F(p_x) = \sum_n a_n p_x^n$. Wir haben

$$\left.\begin{aligned}\overline{F(p_x)} &= \sum_n a_n \overline{p_x^n} = \sum_n a_n \int \psi^*(x) \left(-ih\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi(x)\,dx \\ &= \int \psi^*(x)\, F\left(-ih\frac{\partial}{\partial x}\right) \psi(x)\,dx.\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Somit ist die Äquivalenz von (13, 3) und (13, 6) für den eindimensionalen Fall bewiesen. Die Verallgemeinerung auf drei Dimensionen besteht in einer Vermehrung der Integrationen und ist daher trivial. (Es genügt, die Äquivalenz von (13, 3) und (13, 6) für das Mittel von $p_x^n \cdot p_y^m \cdot p_z^l$ zu beweisen, wo m, n, l ganze und positive Exponenten sind).

Die Richtigkeit der Gleichung

$$\overline{x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\, x^n \psi(x)\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(p_x) \left(ih\frac{\partial}{\partial p_x}\right)^n \varphi(p_x)\,dp_x \tag{11}$$

folgt aus der Richtigkeit von (3), wenn man berücksichtigt, daß nach dem FOURIERschen Satz

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(p_x) \frac{e^{i\frac{p_x x}{h}}}{(2\pi h)^{1/2}}\,dp_x \tag{4'}$$

ist. Ersetzen wir in (3) φ durch ψ, p_x durch x und ersetzen gleichzeitig i durch $-i$ im Exponenten der Formel (4), so erhalten wir aus (3) und (4) die Formeln (11) und (4'). Aus (11) folgt weiter

$$\overline{F(x)} = \sum_n a_n \overline{x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(p_x)\, F\left(ih\frac{\partial}{\partial p_x}\right) \varphi(p_x)\,dp_x. \tag{12}$$

Das ist der Spezialfall von (13, 5) für eine Dimension. Die Verallgemeinerung auf drei Dimensionen ist wiederum trivial.

II

Die Eigenfunktionen im Fall der Entartung

Die zum Eigenwert L_n gehörenden Eigenfunktionen ψ_{nk} ($k = 1, 2, \ldots, f$) sind linear unabhängig, d. h., zwischen ihnen bestehen keine Beziehungen der Form

$$\sum_{k=1}^{f} a_k \psi_{nk} = 0, \tag{1}$$

wo a_k gewisse Konstanten sind. Würden solche Beziehungen bestehen, so bedeutete das, daß eine oder mehrere Funktionen durch andere ausgedrückt werden, d.h., die tatsächliche Zahl der verschiedenen Eigenfunktionen, die zu L_n gehören, wäre nicht gleich f, sondern kleiner. Sind die Funktionen ψ_{nk} nicht untereinander orthogonal, so können wir neue Funktionen einführen, die wir aus ψ_{nk} durch die lineare Transformation

$$\varphi_{n\alpha} = \sum_{k=1}^{f} a_{\alpha k}\, \psi_{nk} \quad (\alpha = 1, 2, \ldots, f) \tag{2}$$

erhalten. Infolge der Linearität der Gleichung für die Eigenfunktionen werden die Funktionen $\varphi_{n\alpha}$ wiederum Eigenfunktionen des Operators L sein und zum Eigenwert L_n gehören.

Aus der Bedingung der Orthogonalität der Funktionen $\varphi_{n\alpha}$:

$$\int \varphi_{n\alpha}^* \varphi_{n\beta}\, dx = \delta_{\alpha\beta} \tag{3}$$

folgen die Bedingungen für die Bestimmung der Koeffizienten $a_{\alpha k}$:

$$\sum_{k=1}^{f} \sum_{k'=1}^{f} a_{\alpha k}^* a_{\beta k'} s_{kk'} = \delta_{\alpha\beta} \tag{4}$$

mit

$$s_{kk'} = \int \psi_{nk}^* \psi_{nk'}\, dx. \tag{5}$$

Die Möglichkeit, die den Bedingungen (4) entsprechenden Koeffizienten $a_{\alpha k}$ zu berechnen, folgt in Analogie zur Geometrie. Wir betrachten die Funktionen ψ_{nk} als Einheitsvektoren $\mathfrak{j}_k$ in einem Raum mit f Dimensionen und $s_{kk'}$ als skalare Produkte $(\mathfrak{j}_k, \mathfrak{j}_{k'})$. Dann kann (2) als eine Transformation von einem schiefwinkligen zu einem rechtwinkligen Koordinatensystem in einem Raum mit f Dimensionen betrachtet werden.[1]) Daraus wird es klar, daß die Transformation (2) nicht die einzige ist: Haben wir ein orthogonales Koordinatensystem erhalten, so können wir es noch beliebig drehen.

Sind z. B. die Funktionen ψ_{nk} bereits orthogonal, so ist $s_{kk'} = \delta_{kk'}$, und aus (4) folgt dann

$$\sum_{k=1}^{f} a_{\alpha k}^* a_{\beta k} = \delta_{\alpha\beta}. \tag{6}$$

Das sind aber die Bedingungen für die Koeffizienten der orthogonalen Transformation eines orthogonalen Funktionensystems ψ_{nk} in ein neues System wiederum orthogonaler Funktionen $\varphi_{n\alpha}$. Somit werden die zu einem Eigenwert L_n gehörigen Eigenfunktionen nur bis auf eine orthogonale Transformation der Form (2) mit den der Bedingung (6) unterworfenen Koeffizienten bestimmt.

[1]) Näheres über die Orthogonalität von Funktionen siehe [15].

III

Die Orthogonalität und Normierung von Eigenfunktionen des kontinuierlichen Spektrums. Die δ-Funktion

Wir integrieren die Gleichung für die Eigenfunktionen

$$\boldsymbol{L}\psi(x, L) = L\psi(x, L) \tag{1}$$

nach L über das kleine Intervall ΔL und erhalten

$$\boldsymbol{L}\Delta\psi(x, L) = \int_L^{L+\Delta L} L\psi(x, L)\, dL, \tag{2}$$

wo

$$\Delta\psi(x, L) = \int_L^{L+\Delta L} \psi(x, L)\, dL. \tag{3}$$

Diese Größe wird das *Eigendifferential* (des Operators $\boldsymbol{L}$) genannt. Ein Beispiel eines solchen Eigendifferentials stellt die im § 7 untersuchte Wellengruppe dar. Wir werden beweisen, daß nicht die Funktionen selbst, wohl aber die Eigendifferentiale orthogonal sind und normiert werden können. Dazu integrieren wir auf gleiche Weise die komplex konjugierte Gleichung

$$\boldsymbol{L}^*\psi^*(x, L') = L'\psi^*(x, L') \tag{4}$$

und L' und finden

$$\boldsymbol{L}^*\Delta\psi^*(x, L') = \int_{L'}^{L'+\Delta L'} L'\psi^*(x, L')\, dL'. \tag{5}$$

Multiplizieren wir (2) mit $\Delta\psi^*(x, L')$ und (5) mit $\Delta\psi(x, L)$, subtrahieren das eine Resultat vom anderen und integrieren nach x, dann erhalten wir

$$\left.\begin{aligned}\int dx\,\{\Delta\psi^*(x, L')\cdot\boldsymbol{L}\Delta\psi(x, L) - \Delta\psi(x, L)\cdot\boldsymbol{L}^*\Delta\psi^*(x, L')\} &= \\ = \int dx \int_L^{L+\Delta L} dL \int_{L'}^{L'+\Delta L'} dL'(L - L')\,\psi^*(x, L')\,\psi(x, L).&\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Infolge der Selbstadjungiertheit des Operators $\boldsymbol{L}$ ist die linke Seite Null, und rechts können wir bei kleinen ΔL und $\Delta L'$ die Differenz $L - L'$ vor das Integralzeichen setzen.

Dann erhalten wir

$$(L - L')\int dx\cdot\Delta\psi^*(x, L')\,\Delta\psi(x, L) = 0. \tag{7}$$

Wenn sich die Intervalle ΔL und $\Delta L'$ nicht überdecken, so ist $L \neq L'$. Daraus folgt

$$\int dx\cdot\Delta\psi^*(x, L')\,\Delta\psi(x, L) = 0, \tag{8}$$

d.h. *die Orthogonalität der Eigendifferentiale*. Fallen ΔL und $\Delta L'$ aufeinander, so ist das Integral (8) nicht Null. Es ist leicht nachzuweisen, daß es in bezug auf ΔL klein von erster Ordnung ist. Denn das Integral

$$I = \int dx\cdot\Delta\psi^*(x, L)\,\Delta\psi(x, L) \tag{9}$$

kann durch das Integral

$$I' = \int dx \cdot \Delta\psi^*(x, L) \int_{L_1}^{L_2} \psi(x, L)\, dL \tag{10}$$

ersetzt werden, wobei L_1 und L_2 so gewählt sind, daß das Intervall $(L, L + \Delta L)$ innerhalb des Intervalls (L_1, L_2) liegt. Infolge der Orthogonalität der Eigendifferentiale wird das Integral über die Intervalle (L_1, L) und $(L + \Delta L, L_2)$ zum Integral (9) nichts mehr hinzufügen. Daher sind (9) und (10) einander gleich. Aber bei $\Delta L \to 0$ geht (10) ebenso nach Null wie ΔL. Es läßt sich also bei Wahl eines geeigneten Normierungsfaktors stets einrichten, daß

$$\lim_{\Delta L \to 0} \frac{I}{\Delta L} = 1,$$

das heißt

$$\int dx \cdot \Delta\psi^*(x, L)\, \Delta\psi(x, L) = \Delta L \tag{11}$$

bei $\Delta L \to 0$.

Die Formeln (8) und (11) können in eine vereinigt werden, die die Normierung und Orthogonalität der Eigendifferentiale ausdrückt,

$$\int dx\, \Delta\psi^*(x, L')\, \Delta\psi(x, L) = \Delta L \quad \text{oder} \quad 0, \tag{12}$$

je nachdem, ob die Intervalle $L, L + \Delta L$ und $L', L' + \Delta L$ ineinanderfallen oder nicht. Integrieren wir (12) über dL, dann können wir (12) folgende Form geben:

$$\int dx \cdot \Delta\psi^*(x, L')\, \psi(x, L) = 1 \quad \text{oder} \quad 0, \tag{12'}$$

je nachdem, ob der Punkt $L' = L$ in das Intervall $L', L' + dL$ fällt oder nicht. Die Bedingung der Orthogonalität und Normierung (12) oder (12′) kann mit Hilfe eines besonderen Symbols für die Funktionen selbst formuliert werden. Dazu ändern wir in (12) die Reihenfolge der Integration nach x und dL':

$$\int_{L'}^{L'+\Delta L} dL' \int \psi(x, L)\, \psi^*(x, L')\, dx = 1 \quad \text{oder} \quad 0. \tag{13}$$

Nun führen wir die Bezeichnung

$$\int \psi^*(x, L')\, \psi(x, L)\, dx = \delta(L' - L) \tag{14}$$

ein. Dann folgt aus (13)

$$\int_{L'}^{L'+\Delta L} dL' \cdot \delta(L' - L) = 1 \quad \text{oder} \quad 0, \tag{15}$$

je nachdem, ob der Punkt $L' = L$ in das Intervall $L', L' + \Delta L$ fällt oder nicht. Diese letzte Gleichung werden wir als *die Definition des Symbols $\delta(L' - L)$ betrachten, das δ-Funktion oder* DIRACsche *Funktion genannt wird* (in Wirklichkeit ist es keine Funktion, sondern ein Funktionssymbol).

Aus (15) folgt nach (21, 11), daß

$$\int_a^b f(L')\,\delta(L'-L)\,dL' = f(L) \quad \text{oder} \quad 0, \tag{16}$$

je nachdem, ob der Punkt $L' = L$ in das Intervall (a, b) fällt oder nicht. Um (16) zu beweisen, genügt es, das Intervall (a, b) in so viele kleine Abschnitte zu zerlegen, so daß in jedem von ihnen die Funktion $f(L')$ vor das Integralzeichen gesetzt werden kann (dazu muß sie stetig sein). Nach (15) wird das Ergebnis der Integration in allen Abschnitten gleich Null sein, mit Ausnahme eines beliebig kleinen, der den Punkt $L' = L$ enthält. In diesem Abschnitt wird nach (15) das Integral von δ gleich 1 sein.

Statt von der Normierung und Orthogonalität der Eigendifferentiale (12) zu sprechen, werden wir sagen, die Eigenfunktionen sind auf die δ-Funktion (14) normiert.

Als Beispiel bringen wir die Normierung der Eigenfunktionen des Impulsoperators p_x. Diese Funktionen lauten

$$\psi_{p_x}(x) = N_{p_x} e^{i\frac{p_x x}{h}}, \tag{17}$$

wo N_{p_x} der gesuchte Normierungsfaktor ist, der a priori von p_x abhängen kann. Wir bilden das Integral (14):

$$\left.\begin{aligned} \int \overset{*}{\psi}_{p'_x}(x)\psi_{p_x}(x)\,dx &= \overset{*}{N}_{p'_x} N_{p_x} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\frac{(p'_x-p_x)x}{h}}\,dx \\ &= \overset{*}{N}_{p'_x} N_{p_x} \cdot h \cdot \lim_{m\to\infty} \int_{-m}^{+m} e^{i\frac{(p'_x-p_x)x}{h}}\,\frac{dx}{h} \\ &= \overset{*}{N}_{p'_x} N_{p_x} \cdot h \cdot \lim_{m\to\infty} \frac{2\sin\left[\frac{(p'_x-p_x)\,m}{h}\right]}{(p'_x-p_x)}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Setzen wir das dem DIRICHLETschen Faktor $\lim\limits_{m\to\infty} \frac{1}{\pi}\frac{\sin mz}{z}$ gleich, der die Eigenschaft einer δ-Funktion von z besitzt [s. Anhang I, Formel (1)], so finden wir, daß

$$\int \psi^*_{p'_x}(x)\,\psi_{p_x}(x)\,dx = N^*_{p'_x} N_{p_x} \cdot 2\pi h \cdot \delta(p'_x - p_x). \tag{19}$$

Daraus bestimmen wir den Normierungsfaktor:

$$|N_{p_x}|^2\, 2\pi h = 1, \quad N_{p_x} = (2\pi h)^{-\frac{1}{2}}. \tag{20}$$

(Selbstverständlich könnte noch ein Phasenfaktor $e^{i\varphi(p_x)}$ mit eingeschlossen werden, wo φ eine reelle Funktion ist, aber dafür besteht keinerlei Notwendigkeit.)

IV

Die Bedeutung der Vertauschbarkeit von Operatoren

Wir werden den folgenden Satz beweisen: Besitzen zwei Operatoren $\boldsymbol{L}$ und $\boldsymbol{M}$ ein gemeinsames vollständiges System von Eigenfunktionen, so sind sie vertauschbar.

Wir bezeichnen die gemeinsamen Eigenfunktionen mit $\psi_n(x)$. Wir haben dann

$$\boldsymbol{L}\psi_n = L_n\psi_n, \quad \boldsymbol{M}\psi_n = M_n\psi_n. \tag{1}$$

Lassen wir auf die erste Gleichung den Operator $\boldsymbol{M}$ und auf die zweite den Operator $\boldsymbol{L}$ einwirken und subtrahieren wir die Resultate voneinander, so erhalten wir

$$\boldsymbol{ML}\psi_n = L_n M_n\psi_n, \quad \boldsymbol{LM}\psi_n = L_n M_n\psi_n, \quad (\boldsymbol{ML} - \boldsymbol{LM})\,\psi_n = 0. \tag{2}$$

Da jede Funktion nach Funktionen $\psi_n(x)$ entwickelt werden kann, erhalten wir

$$(\boldsymbol{ML} - \boldsymbol{LM})\,\varphi = \sum_n c_n(\boldsymbol{ML} - \boldsymbol{LM})\,\psi_n = 0, \tag{3}$$

d.h., wir bekommen bei der Anwendung des Operators $\boldsymbol{ML} - \boldsymbol{LM}$ auf jede beliebige Funktion den Wert Null. In der Sprache der Operatoren bedeutet das deren Vertauschbarkeit:

$$\boldsymbol{ML} - \boldsymbol{LM} = 0. \tag{4}$$

Jetzt wollen wir zeigen, daß die vertauschbaren Operatoren $\boldsymbol{L}$ und $\boldsymbol{M}$ auch gemeinsame Eigenfunktionen besitzen. Die Gleichung für die Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{L}$ lautet

$$\boldsymbol{L}\psi = L\psi. \tag{5}$$

Lassen wir auf diese Gleichung den Operator $\boldsymbol{M}$ wirken und ändern die Reihenfolge $\boldsymbol{ML}$ in $\boldsymbol{LM}$ ab, so erhalten wir

$$\boldsymbol{L}(\boldsymbol{M}\psi) = L(\boldsymbol{M}\psi). \tag{6}$$

Daraus folgt, daß $\psi' = \boldsymbol{M}\psi$ ebenfalls eine Eigenfunktion des Operators $\boldsymbol{L}$ ist, die zum Eigenwert L gehört. Ist keine Entartung vorhanden, dann gehört zum Wert L nur eine Funktion, daher kann sich ψ' von ψ nur durch einen konstanten Faktor unterscheiden, d.h. $\psi' = M\psi$. Somit gilt

$$\boldsymbol{M}\psi = M\psi, \tag{7}$$

woraus folgt, daß ψ ebenfalls eine Eigenfunktion des Operators $\boldsymbol{M}$ ist. Im Falle der Entartung kann ψ' eine lineare Kombination von Funktionen $\psi_k (k = 1, 2, \ldots, f)$ sein, die zum Eigenwert L gehören:

$$\psi' = \boldsymbol{M}\psi_k = \sum_{k'=1}^{f} M_{kk'}\psi_{k'}, \quad k = 1, 2, \ldots, f. \tag{8}$$

Wir können jedoch an Stelle der Funktionen ψ_k auch ihre lineare Kombinationen nehmen (s. Anhang II):

$$\varphi = \sum_{k=1}^{f} a_k \psi_k, \tag{9}$$

wobei die a_k so gewählt werden können, daß die neuen Funktionen φ Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{M}$ werden:

$$\boldsymbol{M}\varphi = M\,\varphi. \tag{10}$$

Setzen wir hier φ aus (9) ein und benutzen wir (8), so finden wir nach Gleichsetzung der Koeffizienten von ψ_k

$$\sum_{k'=1} M_{k'k}\, a_{k'} = M a_k, \quad k = 1, 2, \ldots, f. \tag{11}$$

Das ist ein System homogener algebraischer Gleichungen für die Bestimmung der Koeffizienten a_k. Es besitzt nur dann eine Lösung, wenn seine Determinante Null ist:

$$\begin{vmatrix} M_{11} - M & M_{12} \ldots M_{1f} \\ M_{21} & M_{22} - M \ldots M_{2f} \\ \ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots \\ M_{f1} \quad \ldots & M_{ff} - M \end{vmatrix} = 0. \tag{12}$$

Aus dieser Gleichung finden wir die Wurzeln $M_1, M_2, \ldots, M_f$. Für jede dieser Wurzeln (M_α) bekommen wir eine besondere Lösung der Gleichungen (11) $(a_{\alpha 1}, a_{\alpha 2}, \ldots, a_{\alpha f})$ und folglich nach (9) eine Eigenfunktion:

$$\varphi_\alpha = \sum_{k=1}^{f} a_{\alpha k}\, \psi_k. \tag{13}$$

Die neuen Funktionen $\varphi_\alpha (\alpha = 1, 2, \ldots, f)$ werden, da sie Linearkombinationen von ψ_k sind, Eigenfunktionen des Opertors $\boldsymbol{L}$ sein, die zum Wert L gehören, und zugleich damit auch Eigenfunktionen des Operators $\boldsymbol{M}$, die zu den Werten $M = M_1, M_2, \ldots, M, \ldots, M_f$ gehören.

V

Die Kugelfunktionen $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$

Wenn wir die Eigenwerte des Operators zum Quadrat des Drehimpulses $\boldsymbol{m}^2$ ermitteln, begegnen wir der Gleichung (25, 14) für Kugelfunktionen:

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \lambda\psi = 0. \tag{1}$$

Wir müssen die Eigenfunktionen dieser Gleichung (d.h. die stetigen, eindeutigen und endlichen Lösungen im ganzen Änderungsbereich der Variablen $0 \leqq \vartheta \leqq \pi$, $0 \leqq \varphi \leqq 2\pi$) finden.

Wir separieren zuerst die Variablen ϑ und φ. Dazu setzen wir

$$\psi = \Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi). \tag{2}$$

Die Substitution von (2) in (1) führt zur Separation der Variablen, falls wir setzen:

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2\Phi. \tag{3}$$

Daraus folgt

$$\Phi_m(\varphi) = e^{im\varphi}. \tag{4}$$

Damit Φ_m eine eindeutige Funktion von φ ist, muß m eine ganze Zahl sein:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{5}$$

Setzen wir (4) in (1) ein und dividieren durch Φ_m, dann erhalten wir die Gleichung für Θ:

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\,\frac{d\Theta}{d\vartheta}\right) - \frac{m^2}{\sin^2\vartheta}\,\Theta + \lambda\Theta = 0. \tag{6}$$

An Stelle von ϑ führen wir eine neue Variable ein:

$$\xi = \cos\vartheta, \quad -1 \leqq \xi \leqq +1, \quad d\xi = -\sin\vartheta\, d\vartheta \tag{7}$$

und betrachten Θ als Funktion von ξ. Dann wird aus (6)

$$(1-\xi^2)\,\Theta'' - 2\xi\,\Theta' + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-\xi^2}\right)\Theta = 0. \tag{8}$$

Wir wollen das Verhalten der Lösung von Θ in der Nähe der singulären Punkte $\xi = \pm 1$ der Gleichung untersuchen. Wenden wir uns vorerst dem Punkt $\xi = +1$ zu. Wir führen die Variable $z = \xi - 1$ ein. Dann bekommen wir aus (8)

$$\Theta'' + \frac{2}{z}\,\frac{z+1}{z+2}\,\Theta' - \left[\frac{\lambda}{z(z+2)} + \frac{m^2}{z^2(z+2)^2}\right]\Theta = 0. \tag{9}$$

Wir suchen Θ in Form einer Potenzreihe von z:

$$\Theta = z^\gamma v, \quad v = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \cdots + a_\nu z^\nu + \cdots. \tag{10}$$

Vor allem müssen wir die Potenz γ bestimmen, mit der die Reihe beginnt. Bei $z \to 0$ ist

$$\Theta = a_0 z^\gamma.$$

Setzen wir diese Lösung in (9) ein und vernachlässigen wir die unendlich kleinen Größen kleinerer Potenz als $z^{\gamma-2}$, so erhalten wir aus (9)

$$\left[\gamma(\gamma-1) + \gamma - \frac{m^2}{4}\right] a_0 z^{\gamma-2} = 0,$$

woraus

$$\gamma = \pm\frac{m}{2} \tag{11}$$

folgt. Den gleichen Wert für γ erhalten wir bei der Entwicklung in der Nähe des singulären Punktes $\xi = -1$. Damit die Lösung bei $\xi = \pm 1$ endlich bleibt, muß in (10)

$$\gamma = \frac{|m|}{2} \tag{12}$$

gesetzt werden; d.h., für $m > 0$ ist $\gamma = \frac{m}{2}$, für $m < 0$ $\gamma = -\frac{m}{2}$. Die zweite Lösung von (11) wird unendlich. Wir können also Θ in folgender Form darstellen:

$$\Theta = (1 - \xi^2)^{\frac{|m|}{2}} v, \tag{13}$$

wo v eine Potenzreihe von z ist. Jetzt ist es für uns zweckmäßiger, v als Reihe von ξ zu nehmen:

$$v = \sum_{\nu=0}^{\infty} b_\nu \xi^\nu. \tag{14}$$

Setzen wir (13) in (8) ein, so erhalten wir

$$(1 - \xi^2) v'' - 2(|m| + 1) \xi v' + (\lambda - |m| - m^2) v = 0. \tag{15}$$

Führen wir hier die Reihe (14) ein und setzen die Koeffizienten der gleichen Potenzen von ξ gleich, dann erhalten wir eine Rekursionsformel zur Bestimmung der Koeffizienten b_ν:

$$(\nu + 2)(\nu + 1) b_{\nu+2} = [\nu(\nu - 1) + 2(|m| + 1)\nu - \lambda + |m| + m^2] b_\nu. \tag{16}$$

Bricht die Reihe (14) bei irgendeinem Glied mit der Nummer $\nu = k$ ab, dann wird v ein Polynom k-ten Grades und folglich (13) eine endliche, stetige und eindeutige Lösung, d. h. eine Eigenfunktion der Gleichung (1). Aus (16) folgt, daß die Reihe nur in dem Fall abbrechen kann, wenn

$$k(k - 1) + 2(|m| + 1) k - \lambda + |m| + m^2 = 0,$$

d.h.:

$$\lambda = (k + |m|)(k + |m| + 1). \tag{17}$$

Setzen wir

$$k + |m| = l, \tag{18}$$

dann bekommen wir

$$\lambda = l(l + 1), \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots \tag{19}$$

$$|m| = 0, 1, 2, \dots, l. \tag{20}$$

Es läßt sich beweisen, daß es andere Eigenfunktionen für die Gleichung (1) nicht gibt.[1])

Die Lösung Θ, die zu den charakteristischen Zahlen l und m gehört, wollen wir mit

$$\Theta(\xi) = P_l^{|m|}(\xi), \quad \xi = \cos\vartheta \tag{21}$$

[1]) Siehe BECHERT: Ann. Phys. 88 (1927) 906.

bezeichnen. Differenziert man die Gleichung (15) nach ξ, so erhält man eine Gleichung, in der $|m|$ durch $|m| + 1$ ersetzt ist. Bezeichnet man daher die Lösung für $m = 0$ mit $P_l(\xi)$, dann ist

$$P_l^{|m|}(\xi) = (1 - \xi^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{d\xi^{|m|}} P_l(\xi). \tag{22}$$

$P_l(\xi)$ ist ein Polynom ersten Grades und wird LEGENDRE*sches Polynom* genannt. Sein Koeffizient wird gewöhnlich so normiert, daß

$$P_l(1) = 1. \tag{23}$$

Für $|m| = 0$ erhalten wir aus (16)

$$b_{\nu+2} = \frac{\nu(\nu+1) - l(l+1)}{(\nu+2)(\nu+1)} b_\nu. \tag{24}$$

Daraus ersehen wir, daß das Polynom P_l, wenn wir $b_0 \neq 0$, $b_1 = 0$ nehmen, nur gerade Potenzen von ξ, bei $b_0 = 0$, $b_1 \neq 0$ dagegen ungerade Potenzen enthalten wird. Wählen wir b_0 bei (geradem l) oder b_1 (bei ungeradem l) so, daß (23) eingehalten wird, dann können wir sämtliche Koeffizienten des Polynoms P_l berechnen. Es läßt sich nachweisen, daß das entstehende Polynom durch die Formel

$$P_l^0(\xi) = P_l(\xi) = \frac{1}{2^l \cdot l!} \frac{d^l}{d\xi^l} (\xi^2 - 1)^l \tag{25}$$

dargestellt werden kann. Berücksichtigt man (2), (4) und (21), so erhält man die Eigenfunktionen der Gleichung (1) in der Form

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = N_{lm} P_l^{|m|}(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi}, \tag{26}$$

wo N_{lm} der Normierungsfaktor ist. Die Berechnung dieses Normierungsfaktors, die wir übergehen[1]), führt zum Wert

$$N_{lm} = \sqrt{\frac{(l - |m|)!\,(2l+1)}{(l + |m|)!\,4\pi}}. \tag{27}$$

Die Funktionen (26) bilden ein vollständiges System orthogonaler Funktionen auf der Kugelfläche ϑ, φ. Daher kann jede quadratintegrable und eindeutige Funktion $\psi(\vartheta, \varphi)$ als Reihe

$$\psi(\vartheta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \tag{28}$$

dargestellt werden, wo

$$c_{lm} = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \psi(\vartheta, \varphi)\, Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi. \tag{29}$$

[1]) Siehe z. B. [19].

Zum Schluß bringen wir noch die Ergebnisse für die Anwendung einiger Operatoren auf spezielle Kugelfunktionen:

a) die Multiplikationen mit $\cos\vartheta = \xi$ oder $\sin\vartheta = \sqrt{1-\xi^2}$:

$$\xi Y_{lm} = \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}}\, Y_{l+1,m} + \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}}\, Y_{l-1,m}, \tag{30}$$

$$\left.\begin{aligned}\sqrt{1-\xi^2}\, Y_{lm} = \Big\{ &-\sqrt{\frac{(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}\, Y_{l+1,m-1} \\ &+\sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)}}\, Y_{l-1,m-1}\Big\}\, e^{i\varphi}.\end{aligned}\right\} \tag{31}$$

b) die Einwirkung der Operatoren der Drehimpulskomponenten $\boldsymbol{m}_x, \boldsymbol{m}_y, \boldsymbol{m}_z$:

$$\boldsymbol{m}_z Y_{lm} = hm Y_{lm}, \tag{32}$$

$$(\boldsymbol{m}_z + i\boldsymbol{m}_y)\, Y_{lm} = -h\sqrt{(l-m)(l+m+1)}\, Y_{l,m+1}, \tag{33}$$

$$(\boldsymbol{m}_x - i\boldsymbol{m}_y)\, Y_{lm} = -h\sqrt{(l+m)(l-m+1)}\, Y_{l,m-1}. \tag{34}$$

Den Beweis für diese Formeln bringen Speziallehrbücher über Kugelfunktionen.[1])

VI

Die Hamiltonschen Gleichungen

$q_1, q_2, \ldots, q_s, \ldots, q_f$ seien die verallgemeinerten Koordinaten, die die Konfiguration des Systems bestimmen, und $p_1, p_2, \ldots, p_2, \ldots, p_s, \ldots, p_f$ die kanonisch konjugierten Impulse. Die Hamiltonfunktion H ist eine Funktion dieser Koordinaten und Impulse und, im allgemeinen, der Zeit t. Die Hamiltonschen Gleichungen lauten bekanntlich

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_s}, \quad \frac{dq_s}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_s}. \tag{1}$$

Die Ableitung nach der Zeit lautet für eine beliebige Funktion F der verallgemeinerten Koordinaten, Impulse und der Zeit

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \sum_{s=1}^{f} \frac{\partial F}{\partial q_s}\frac{dq_s}{dt} + \sum_{s=1}^{f} \frac{\partial F}{\partial p_s}\frac{dp_s}{dt}. \tag{2}$$

Unter Verwendung der Hamiltongleichungen (1) können wir (2) in folgende Form bringen:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + [H, F], \tag{3}$$

[1]) Siehe auch [4, § 65].

wo $[H, F]$ die POISSONklammer ist:

$$[H, F] = \sum_{s=1}^{f} \left\{ \frac{\partial F}{\partial q_s} \frac{\partial H}{\partial p_s} - \frac{\partial H}{\partial q_s} \frac{\partial F}{\partial p_s} \right\}. \tag{4}$$

Offensichtlich können auch die HAMILTONschen Gleichungen (1) mit Hilfe der POISSONklammern geschrieben werden:

$$\frac{dp_s}{dt} = [H, p_s], \quad \frac{dq_s}{dt} = [H, q_s], \quad s = 1, 2, \ldots, f \tag{5}$$

(dazu nehmen wir in (3) $F = p$ und $F = q$ an). Wie wir in (§ 31) sahen, werden in der Quantenmechanik die Bewegungsgleichungen analog geschrieben. Im Sonderfall des kartesischen Koordinatensystems und eines Teilchens, das sich in einem Kraftfeld bewegt, dessen Kräfte durch die Kräftefunktion $U(x, y, z, t)$ bestimmt sind, haben wir

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu} + U(x, y, z, t) \tag{6}$$

($q_1 = x, q_2 = y, q_3 = z, p_1 = p_x, p_2 = p_y, p_3 = p_z$). Auf Grund von (5) erhalten wir daraus

$$\frac{dp_x}{dt} = [H, p_x] = -\frac{\partial H}{\partial x} = -\frac{\partial U}{\partial x}, \quad \frac{dx}{dt} = [H, x] = \frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{p_x}{\mu} \tag{7}$$

und die analogen Gleichungen für die beiden anderen Koordinaten und Impulse. Aus (7) finden wir

$$\mu \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial x}, \tag{8}$$

d.h. die NEWTON*sche Gleichung.*

Im Fall der Bewegung eines geladenen Teilchens mit der Ladung e und Masse μ in einem elektromagnetischen Feld, das durch das skalare Potential V und das Vektorpotential $\mathfrak{A}$ so beschrieben ist, daß

$$\mathfrak{E} = -\nabla V - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t}, \tag{9}$$

$$\mathfrak{H} = \operatorname{rot} \mathfrak{A} \tag{10}$$

(wo $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ die elektrische bzw. magnetische Feldstärke ist), schreibt sich die HAMILTONfunktion wie folgt:

$$H = \frac{1}{2\mu} \left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c} \mathfrak{A} \right)^2 + eV. \tag{6'}$$

Wir werden beweisen, daß die aus dieser Funktion hervorgehenden HAMILTONschen Gleichungen

$$\frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}, \quad \frac{dp_y}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial y}, \quad \frac{dp_z}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial z}, \tag{7'}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_x}, \quad \frac{dy}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_y}, \quad \frac{dz}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_z} \tag{7''}$$

äquivalent den NEWTONschen Gleichungen für das gleiche Teilchen sind, das sich unter der Einwirkung der LORENTZkraft bewegt:

$$\mu \frac{d^2 x}{dt^2} = e\left[E_x + \frac{1}{c}\left(\frac{dy}{dt} H_z - \frac{dz}{dt} H_y\right)\right], \tag{8'}$$

$$\mu \frac{d^2 y}{dt^2} = e\left[E_y + \frac{1}{c}\left(\frac{dz}{dt} H_x - \frac{dx}{dt} H_z\right)\right] \tag{8''}$$

$$\mu \frac{d^2 z}{dt^2} = e\left[E_z + \frac{1}{c}\left(\frac{dx}{dt} H_y - \frac{dy}{dt} H_x\right)\right]. \tag{8'''}$$

Setzen wir H aus (6′) in (7′) und (7″) ein und differenzieren, dann erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} \frac{dp_x}{dt} = \frac{e}{\mu c}\Bigg[\left(p_x - \frac{e}{c} A_x\right)\frac{\partial A_x}{\partial x} + \left(p_y - \frac{e}{c} A_y\right)\frac{\partial A_y}{\partial x} \\ + \left(p_z - \frac{e}{c} A_z\right)\frac{\partial A_z}{\partial x}\Bigg] - e\frac{\partial V}{\partial x}. \end{aligned}\right\} \tag{9'}$$

Aus (7″) bekommen wir

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\mu}\left(p_x - \frac{e}{c} A_x\right), \quad \frac{dy}{dt} = \frac{1}{\mu}\left(p_y - \frac{e}{c} A_y\right), \quad \frac{dz}{dt} = \frac{1}{\mu}\left(p_z - \frac{e}{c} A_z\right). \tag{10'}$$

Aus (10′) geht hervor, daß

$$\frac{dp_x}{dt} = \mu \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{e}{c}\frac{dA_x}{dt}. \tag{11}$$

Da der Wert des Vektorpotentials A_x in dem Punkt genommen wird, wo sich die Ladung e befindet, so ist die totale Ableitung nach der Zeit für A_x

$$\frac{dA_x}{dt} = \frac{\partial A_x}{dt} + \frac{\partial A_x}{\partial x}\frac{dx}{dt} + \frac{\partial A_x}{\partial y}\frac{dy}{dt} + \frac{\partial A_x}{\partial z}\frac{dz}{dt}. \tag{12}$$

Setzen wir in (9′) die Werte $\left(p_x - \frac{e}{c} A_x\right)$, $\left(p_y - \frac{e}{c} A_y\right)$, $\left(p_z - \frac{e}{c} A_z\right)$ aus (10′) und den Wert $\frac{dp_x}{dt}$ aus (11) ein und verwenden (12), so finden wir

$$\left.\begin{aligned} \mu \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{e}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t} - e\frac{\partial V}{\partial x} + \frac{e}{c}\Bigg[\frac{dy}{dt}\left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y}\right) \\ + \frac{dz}{dt}\left(\frac{\partial A_z}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial z}\right)\Bigg]. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Daraus erhalten wir auf Grund der Formeln (9) und (10), die Feld und Potential miteinander verbinden,

$$\mu \frac{d^2 x}{dt^2} = eE_x + \frac{e}{c}\left(\frac{dy}{dt} H_z - \frac{dz}{dt} H_y\right), \tag{8''''}$$

d.h. die erste der Gleichungen (8′). Ebenso erhält man auch die beiden anderen Gleichungen (8″) und (8‴).

Somit sind die HAMILTONschen Gleichungen (7′) und (7″), die aus der HAMILTONfunktion (6) hervorgehen, den NEWTONschen Gleichungen (8) äquivalent.

Die Potentiale $\mathfrak{A}$ und V können beliebig gewählt werden, wenn sich nur das nach (9′) und (10′) erforderliche elektromagnetische Feld ergibt. Nehmen wir statt $\mathfrak{A}$ und V

$$\mathfrak{A}' = \mathfrak{A} + \nabla f, \quad V' = V - \frac{1}{c}\frac{\partial f}{\partial t}, \tag{14}$$

wo f eine beliebige Funktion der Koordinaten und der Zeit ist, dann ist $\mathfrak{E}' = \mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}' = \mathfrak{H}$. Setzen wir in die HAMILTONfunktion (6) $\mathfrak{A}'$ und V' an Stelle von $\mathfrak{A}$ und V ein, dann gelangen wir offenbar zur Bewegungsgleichung (13), wenn man dort $\mathfrak{A}$ und V als $\mathfrak{A}'$ und V' auffaßt. Unter Verwendung von (14) können wir uns davon überzeugen, daß eine andere Wahl der Potentiale die Gleichung (8) nicht ändert. Diese Eigenschaft der HAMILTONschen Gleichungen wird als *Eichinvarianz* bezeichnet.

Wir bemerken, daß (zum Unterschied von der Bewegungsgleichung (8)) die HAMILTONfunktion H sich bei der Transformation (14) ändert. Zum Beispiel kann die Bewegung in einem homogenen, konstanten, längs der x-Achse gerichteten elektrischen Feld durch die Potentiale $\mathfrak{A} = 0$, $V = -Ex$ beschrieben werden. An Stelle dieser Potentiale können nach (14) andere gewählt werden, z. B. $A_x' = -cEt$, $A_y' = A_z' = 0$, $V' = 0$. Wir überlassen es dem Leser, sich selbst davon zu überzeugen, daß wir in beiden Fällen eine NEWTONsche Gleichung für die gleichförmig beschleunigte Bewegung erhalten, die HAMILTONfunktion bei der ersten Wahl der Potentiale die Gesamtenergie des Teilchens darstellt, bei der zweiten Wahl jedoch die kinetische Energie.

VII

Die SCHRÖDINGERgleichung und die Bewegungsgleichungen in einem krummlinigen Koordinatensystem

Wir erklärten im § 27 die Ursache, warum das kartesische Koordinatensystem in der Quantenmechanik unter allen möglichen Systemen eine besondere Stellung einnimmt: Im kartesischen Koordinatensystem gibt uns die Messung der Impulskomponenten p_x, p_y, p_z zugleich auch den Wert der kinetischen Energie. Darum werden die Ausgangsgleichungen der Quantenmechanik gewöhnlich im kartesischen Koordinatensystem geschrieben. Die SCHRÖDINGERgleichung läßt sich, sobald sie im kartesischen System gegeben ist, leicht in einem beliebigen krummlinigen Koordinatensystem q_1, q_2, q_3 schreiben. Im kartesischen System lautet sie

$$ih\frac{\partial\psi(x, y, z, t)}{\partial t} = -\frac{h^2}{2\mu}\nabla^2\psi(x, y, z, t) + U(x, y, z, t)\,\psi(x, y, z, t) \tag{1}$$

(wir schreiben der Einfachheit halber die Gleichung für ein Teilchen und bei fehlendem Magnetfeld[1]). Beim Übergang von den kartesischen Koordinaten zu krummlinigen werden ψ und U Funktionen von q_1, q_2, q_3. Die ganze Frage läßt sich auf eine Transformation des LAPLACEschen Operators ∇^2 zurückführen. Das Quadrat des Linienelements ds^2 sei im krummlinigen Koordinatensystem q

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 = \sum_{s,k=1}^{3} g_{sk} dq_s dq_k, \tag{2}$$

wo g_{sk} die Komponenten des metrischen Tensors sind. Ferner sei $D^2 = \|g_{sk}\|$ die Determinante der Matrix g_{sk}. Wir führen noch die Elemente der reziproken Matrix g^{sk} ein:

$$g_{s\alpha} g^{\alpha k} = \delta_s^k, \quad \delta_s^k = 1 \ (k = s), \quad \delta_s^k = 0 \ (k \neq s). \tag{3}$$

(Wir summieren in (3) über α von 1 bis 3.)

Dann erhält der Operator ∇^2 in diesen Bezeichnungen die Form[2])

$$\nabla^2 = \frac{1}{D}\left(\frac{\partial}{\partial q_s}\left(D g^{sk} \frac{\partial}{\partial q_k}\right)\right), \tag{4}$$

(worin die Summe über s und k zu nehmen ist), und dementsprechend erhält die SCHRÖDINGERgleichung die Form

$$\left.\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi(q_1, q_2, q_3, t)}{\partial t} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{1}{D}\left(\frac{\partial}{\partial q_s}\left(D g^{sk} \frac{\partial \psi(q_1, q_2, q_3, t)}{\partial q_k}\right)\right) \\ & + U(q_1, q_2, q_3, t)\, \psi(q_1, q_2, q_3, t). \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Der HAMILTONoperator ist dann

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{D}\left(\frac{\partial}{\partial q_s}\left(D g^{sk} \frac{\partial}{\partial q_k} \cdots\right)\right) + U(q_1, q_2, q_3, t). \tag{6}$$

Die POISSONklammer

$$\frac{dq^{(s)}}{dt} = [H, q_s] \tag{7}$$

liefert die kontravariante Geschwindigkeitskomponente $\frac{dq^{(s)}}{dt}$. Multiplizieren wir mit der Masse μ, dann erhalten wir die entsprechende Impulskomponente $p^{(s)}$. Um die kovariante Impulskomponente p_s zu erhalten, müssen wir $p^{(s)}$ nach der Formel für den Übergang von kontravarianten zu kovarianten Komponenten transformieren:

$$p_s = g_{sk} p^{(k)}. \tag{8}$$

[1]) Für den allgemeinen Fall siehe [45].
[2]) Siehe z. B. [17].

Als Beispiel betrachten wir das Polarkoordinatensystem r, ϑ, φ. In diesem Fall ist

$$ds^2 = dr^2 + r^2 d\vartheta^2 + r^2 \sin^2\vartheta \, d\varphi^2 \quad g_{11} = 1, \quad g_{22} = r^2, \quad g_{33} = r^2 \sin^2\vartheta \tag{9}$$

$$g^{11} = 1, \quad g^{22} = \frac{1}{r^2}, \quad g^{33} = \frac{1}{r^2 \sin^2\vartheta}, \quad D = r^2 \sin\vartheta. \tag{9'}$$

Der HAMILTONoperator ist dann

$$H = -\frac{h^2}{2\mu}\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\cdots\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] + U. \tag{10}$$

Wir untersuchen die erste Gruppe der Gleichungen (die Geschwindigkeitsoperatoren). Zufolge (7) haben wir

$$\frac{dr}{dt} = [H, r], \quad \frac{d\vartheta}{dt} = [H, \vartheta], \quad \frac{d\varphi}{dt} = [H, \varphi]. \tag{11}$$

Wir berechnen zuerst die erste POISSONklammer. Dazu bemerken wir, daß

$$r\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) - \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)r = -2\frac{1}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r}r\ldots\right).$$

Demzufolge gibt die erste POISSONklammer

$$\mu\frac{dr}{dt} = -ih\frac{1}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r}r\ldots\right) = p^{(r)}. \tag{12}$$

Für die zweite POISSONklammer erhalten wir aus der Umformung

$$\vartheta\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\cdots\right) - \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\cdots\right)\vartheta = -\frac{2}{\sqrt{\sin\vartheta}}\frac{\partial}{\partial\vartheta}(\sqrt{\sin\vartheta}\ldots),$$

$$\mu\frac{d\vartheta}{dt} = -\frac{1}{r^2}\frac{ih}{\sqrt{\sin\vartheta}}\frac{\partial}{\partial\vartheta}(\sqrt{\sin\vartheta}\ldots) = p^{(\vartheta)}, \tag{13}$$

und für die dritte Klammer bekommen wir ganz einfach

$$\mu\frac{d\varphi}{dt} = -\frac{ih}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi} = p^{(\varphi)}. \tag{14}$$

Gehen wir nach der Formel (8) zu den kovarianten Komponenten $p_r, p_\vartheta, p_\varphi$ über, dann bekommen wir auf Grund von (9), (12, 13) und (12, 14)

$$p_r = -ih\left(\frac{\partial}{\partial r}r\ldots\right), \quad p_\vartheta = -\frac{ih}{\sqrt{\sin\vartheta}}\frac{\partial}{\partial\vartheta}(\sqrt{\sin\vartheta}\ldots), \quad p_\varphi = -ih\frac{\partial}{\partial\varphi}. \tag{15}$$

Jetzt berechnen wir die zweite Gruppe der HAMILTONschen Gleichungen

$$\frac{dp_r}{dt} = [H, p_r], \quad \frac{dp_\vartheta}{dt} = [H, p_\vartheta], \quad \frac{dp_\varphi}{dt} = [H, p_\varphi]. \tag{16}$$

Dazu ist es zweckmäßig, (10) in folgender Form darzustellen:

$$H = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{M^2}{2\mu r^2} + U(r, \vartheta, \varphi), \tag{17}$$

wo M^2 der Operator zum Quadrat des Impulsmoments und p_r der erste der Operatoren aus (15) ist. Die einfache Berechnung der POISSONschen Klammern (16) ergibt mit Hilfe von (17)

$$\frac{dp_r}{dt} = -\frac{M^2}{2\mu r^3} - \frac{\partial U}{dr}, \quad \frac{dp_\vartheta}{dt} = \frac{\operatorname{ctg}\vartheta}{\mu r^2 \sin\vartheta}\left\{p_\varphi^2 - \frac{h^2}{4}\right\} - \frac{\partial U}{\partial\vartheta},$$

$$\frac{dp_\varphi}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial\varphi}. \tag{18}$$

Von diesen drei Gleichungen stimmen zwei (die für p_r und p_φ) der Form nach mit den entsprechenden klassischen HAMILTONgleichungen überein. Die Gleichung für p_ϑ enthält $p_\varphi^2 - \frac{h^2}{4}$ an Stelle von p_φ^2. Das Auftreten von $-\frac{h^2}{4}$ hängt mit der Existenz stationärer Zustände mit $M^2 = 0$ und letzten Endes mit der Nullpunktsenergie der Quantensysteme zusammen.

VIII

Die Forderungen an eine Wellenfunktion

Wenn wir die Forderungen an die ψ-Funktion formulieren, so ist es am natürlichsten, von den Eigenschaften des HAMILTONoperators H auszugehen, da gerade dieser Operator die physikalische Natur des Systems bestimmt. Aus der SCHRÖDINGERgleichung für ψ und ψ^* erhält man ohne Schwierigkeiten folgende Gleichung:

$$\int \frac{\partial \psi^* \psi}{dt} d\tau = \frac{1}{ih}\int \psi^* H \psi \, d\tau - \frac{1}{ih}\int \psi H^* \psi^* \, d\tau = -\int \operatorname{div} \mathfrak{J} \, d\tau, \tag{1}$$

wo der Ausdruck für die Stromdichte $\mathfrak{J}$ mit dem im § 29 erhaltenen übereinstimmt. Andererseits lautet die Bedingung der Selbstadjungiertheit für den Operator H

$$\int \psi^* \cdot H\psi \, d\tau = \int \psi \cdot H^* \psi^* \, d\tau, \tag{2}$$

und demzufolge müssen wir für die Klasse von Wellenfunktionen, für die sie erfüllt ist, folgendes bekommen:

$$\frac{d}{dt}\int \psi^* \cdot \psi \, d\tau = -\int \operatorname{div} \mathfrak{J} \, d\tau = -\int J_N dS = 0. \tag{3}$$

Wir wenden uns zunächst dem eindimensionalen Fall $-\infty < x < +\infty$ zu. Dann ist $d\tau = dx$ und $\operatorname{div} \mathfrak{J} = \frac{dJ_x}{dx}$.

Wird an irgendeinem Punkt $x = x_1$ die Stetigkeit der potentiellen Energie $U(x)$ unterbrochen (nehmen wir an, sie erleidet dort einen Sprung), dann muß bei der Integration in (3) dieser Punkt ausgelassen werden. Wir erhalten nach durchgeführter Integration

$$J_x(+\infty) - J_x(x_1 + 0) + J_x(x_1 - 0) - J_x(-\infty) = 0. \tag{4}$$

Die Stromdichte $J_x(\pm\infty)$ muß Null sein (der gegenteilige Fall würde bedeuten, daß die Wellenfunktionen im Unendlichen nicht verschwinden und sämtliche Integrale divergieren). Wir bemerken dazu, daß bei der Untersuchung der Selbstadjungiertheit die im Unendlichen nicht verschwindenden Eigenfunktionen ψ_L der Operatoren L mit kontinuierlichem Spektrum durch Eigendifferentiale ersetzt werden müssen, die im Unendlichen verschwinden (vgl. Anhang III).

Aus (4) folgt somit die Stetigkeit der Stromdichte:

$$J_x(x_1 + 0) = J_x(x_1 - 0). \tag{5}$$

Setzen wir hier den Wert für J_x aus (29, 5) ein, so erhalten wir

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x_1+0} = \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x_1-0}, \tag{6}$$

$$(\psi)_{x_1+0} = (\psi)_{x_1-0}, \tag{6'}$$

d.h. die Stetigkeit der Wellenfunktion und ihrer ersten Ableitung.

Wir nehmen nun die Aufgabe als dreidimensional an und setzen fest, daß der HAMILTONoperator im Punkt $r = 0$ einen singulären Punkt besitzt. Dann ist in diesem Punkt der GAUSSsche Satz (3) wieder nicht anwendbar. Wir müssen den Punkt aus dem Integrationsbereich ausschließen, indem wir ihn mit einer Kugelfläche von kleinem Halbmesser R umgeben. Dann zerfällt das Oberflächenintegral in der Formel (3) in zwei: über eine unendlich entfernte Oberfläche, die das Gesamtvolumen erfaßt, und über die Oberfläche der Kugel mit dem Halbmesser $R \to 0$:

$$\lim_{R \to 0} R^2 \int J_R d\Omega + \int_\infty J_N ds = 0, \tag{7}$$

wobei wir im ersten Integral das Element der Kugeloberfläche als $ds = R^2 d\Omega$ ausgedrückt haben, wo $d\Omega$ das Raumwinkelelement ist. Da die Wellenfunktionen (oder ihre Eigendifferentiale) im Unendlichen verschwinden, ist das

zweite Integral Null. Setzen wir in das erste Integral $J_R = \frac{ih}{2\mu} \cdot \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial R} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial R}\right)$ ein und nehmen $\psi = \frac{u}{r^\alpha}$ an, wo u für $r \to 0$ regulär ist, dann erhalten wir

$$\lim_{R \to 0} \frac{R^2}{R^{2\alpha}} \int \left(u \frac{\partial u^*}{\partial r} - u^* \frac{\partial u}{\partial r}\right)_{r=R} d\Omega = 0, \tag{8}$$

was nur im Falle $\alpha < 1$ möglich ist. Wir ersehen daraus, daß die Wellenfunktionen keinesfalls stärker unendlich werden können als $\frac{1}{r^\alpha}$, $\alpha < 1$.

Eine Mehrdeutigkeit der Wellenfunktion kann entstehen, wenn zyklische Koordinaten vorhanden sind, z. B. bei einem Winkel φ, der um eine bestimmte Achse herum gezählt wird. Dann bedeuten der Winkel φ und der Winkel $\varphi + 2\pi$ die gleiche Raumlage, und die Wahrscheinlichkeitsdichte $\psi\psi^*$ muß dann, als eine beobachtbare Größe, mit einer eindeutigen Funktion des Winkels φ verbunden sein. Das kann von der Funktion ψ selbst nicht unmittelbar gesagt werden. Aber wir können auf Grund der Eigenschaften der Kugelfunktionen und der Kontinuitätsgleichung (1) auf den in diesem Anhang dargelegten ähnlichen Wegen zeigen, daß die ψ-Funktion eindeutig sein muß (sonst kann die Selbstadjungiertheit des Operators $\boldsymbol{H}$ nicht gesichert werden).[1] Damit werden die natürlichen, an die Wellenfunktion gestellten Forderungen auf Grund der Gleichung (3) für die Erhaltung der Teilchenzahl letzten Endes auf die Forderung von der Erfüllung der Selbstadjungiertheitsbedingung des Operators (2) zurückgeführt.

Ob dabei die Bedingungen der Selbstadjungiertheit für andere Operatoren $\boldsymbol{L}$ erfüllt werden, wird von ihrer Natur abhängen, da die Klasse der zugelassenen Wellenfunktionen bereits durch den Operator $\boldsymbol{H}$ und die in ihm zugelassenen Unterbrechungen der Stetigkeit bestimmt ist.

IX

Die Lösung der Oszillatorgleichung

Die Aufgabe, die Energieniveaus eines Oszillators zu finden, führt zur Gleichung

$$\psi'' + (\lambda - \xi^2)\,\psi = 0. \tag{1}$$

Wir müssen die endlichen und stetigen Lösungen dieser Gleichung finden.

Dazu untersuchen wir das asymptotische Verhalten der Lösung von (1), d. h. für $\xi = \pm\infty$. Diese Punkte sind zugleich singuläre Punkte der Gleichung. Wir setzen

$$\psi(\xi) = e^{f(\xi)} v(\xi). \tag{2}$$

[1]) Vgl. [44].

Setzen wir (2) in (1) ein, so finden wir

$$v'' + 2f'v' + [f'' + f'^2 + \lambda - \xi^2]\, v = 0. \tag{3}$$

Damit die Funktion $e^{f(\xi)}$ ein Faktor ist, der das asymptotische Verhalten von $\psi(\xi)$ bestimmt, muß f so gewählt werden, daß der Koeffizient $f'' + f'^2 - \xi^2$ in den singulären Punkten $\xi = \pm\infty$ regulär wird, d.h. das Glied mit ξ^2 verschwindet. Das gibt uns

$$f(\xi) = \pm \frac{1}{2}\xi^2. \tag{4}$$

Folglich kann die Lösung der Gleichung (1) wie folgt dargestellt werden:

$$\psi(\xi) = c_1 e^{-\frac{1}{2}\xi^2} v_1(\xi) + c_2 e^{+\frac{1}{2}\xi^2} v_2(\xi). \tag{5}$$

Wir interessieren uns für die endlichen Lösungen von ψ, darum nehmen wir die Partikularlösung $c_2 = 0$, d.h., wir nehmen ψ als

$$\psi(\xi) = e^{-\frac{1}{2}\xi^2} v(\xi). \tag{6}$$

Für die Funktion v haben wir jetzt die Gleichung

$$v'' - 2\xi v' + (\lambda - 1)\, v = 0. \tag{7}$$

Der Punkt $\xi = 0$ ist ein regulärer Punkt. Daher kann v in Form einer TAYLORreihe

$$v = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k \tag{8}$$

angesetzt werden. Setzen wir (8) in (7) ein und ordnen nach gleichen Potenzen von ξ, so erhalten wir die Rekursionsformel für die Bestimmung der Koeffizienten a_k:

$$(k + 2)(k + 1)\, a_{k+2} - 2k a_k + (\lambda - 1)\, a_k = 0, \tag{9}$$

woraus

$$a_{k+2} = \frac{2k - (\lambda - 1)}{(k + 2)(k + 1)}\, a_k \tag{10}$$

folgt. Bricht die Reihe mit dem Glied n ab, dann wird v ein Polynom n-ten Grades. Damit wird die Lösung (6) endlich, stetig und eindeutig für den ganzen Bereich $-\infty < \xi < +\infty$. Solche Lösungen werden dann die Eigenfunktionen der Gleichung (1) sein. Aus (10) folgt, daß die Reihe nur bei jenen Werten für λ abbrechen kann, die durch die Formel

$$\lambda = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{11}$$

bestimmt sind. Das ist aber die im Text angeführte Formel (47, 7).

Das Polynom $v(\xi)$ mit den durch die Formel (10) für $\lambda = 2n + 1$ bestimmten Koeffizienten trägt den Namen TSCHEBYSCHEFF-HERMITE*sches Polynom*. Es wird gewöhnlich mit $H_n(\xi)$ bezeichnet und entspricht der Gleichung (7) bei $\lambda = 2n + 1$, d.h. der Gleichung

$$H_n'' - 2\xi H_n' + 2n H_n = 0. \tag{12}$$

Es ist leicht nachzuprüfen, daß diese Gleichung durch das Polynom

$$e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} (e^{-\xi^2})$$

gelöst wird. Daher unterscheidet sich H_n nur durch einen Faktor von dem Polynom. Der allgemeinen Definition folgend, setzen wir

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} (e^{-\xi^2}). \tag{13}$$

(Man kann sich leicht davon überzeugen, daß das Polynom (13) Koeffizienten besitzt, die der Rekursionsformel (10) bei $\lambda = 2n + 1$ genügen.)

Das im Text unter (47, 8) angeführte Polynom H_n unterscheidet sich von (13) durch den Faktor $\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}$, der so gewählt ist, daß die Funktion $\psi_n(\xi)$ auf 1 normiert ist. Und zwar führten wir im Text das normierte TSCHEBYSCHEFF-HERMITEsche Polynom

$$H_n(\xi) = \frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} (e^{-\xi^2}) \tag{14}$$

an. Die Eigenfunktion der Gleichung (1), die zum Eigenwert $\lambda = 2n + 1$ gehört, kann jetzt wie folgt geschrieben werden:

$$\psi_n(\xi) = e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_n(\xi), \tag{15}$$

wo unter $H_n(\xi)$ das normierte TSCHEBYSCHEFF-HERMITEsche Polynom zu verstehen ist.

Die Funktionen $\psi_n(\xi)$ müssen mit Rücksicht auf die Selbstadjungiertheit des die Gleichung (1) bestimmenden Operators orthogonal sein. Davon kann man sich leicht unmittelbar überzeugen. Wir haben nämlich für die beiden Funktionen ψ_n und $\psi_{n'}$

$$\frac{d^2\psi_n}{d\xi^2} + (2n + 1 - \xi^2)\,\psi_n = 0,$$

$$\frac{d^2\psi_{n'}}{d\xi^2} + (2n' + 1 - \xi^2)\,\psi_{n'} = 0.$$

Multiplizieren wir die erste Gleichung mit $\psi_{n'}$ und die zweite mit ψ_n, subtrahieren und integrieren über ξ, dann erhalten wir

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left(\psi_{n'} \frac{d^2\psi_n}{d\xi^2} - \psi_n \frac{d^2\psi_{n'}}{d\xi^2}\right) d\xi = 2(n - n') \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n \psi_{n'}\, d\xi.$$

Die linke Seite ist

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d}{d\xi} \left(\psi_{n'} \frac{d\psi_n}{d\xi} - \psi_n \frac{d\psi_{n'}}{d\xi}\right) d\xi = \left(\psi_{n'} \frac{d\psi_n}{d\xi} - \psi_n \frac{d\psi_{n'}}{d\xi}\right)\Bigg|_{-\infty}^{+\infty} = 0,$$

d.h.,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{n'} \psi_n \, d\xi = 0.$$

Mit Hilfe einer partiellen Integration kann man sich überzeugen, daß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n \psi_n \, d\xi = 1$$

und folglich

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n \psi_{n'} \, d\xi = \delta_{n n'} \tag{16}$$

ist, d.h., die Funktionen ψ_n bilden ein System orthogonaler und normierter Funktionen. Eine beliebige Funktion $\psi(\xi)$ kann (mit für uns unwesentlichen Einschränkungen) als Reihe

$$\psi(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n(\xi) \tag{17}$$

dargestellt werden, worin

$$c_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\xi) \, \psi_n(\xi) \, d\xi. \tag{18}$$

Wir wenden uns nun den Eigenschaften der Tschebyscheff-Hermiteschen Polynome (13) zu. Nach der Cauchyschen Formel kann die Ableitung $\frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}$ als Integral über eine geschlossene Kurve in der komplexen Ebene dargestellt werden:

$$\frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} = \frac{n!}{2\pi i} \int \frac{e^{-z^2}}{(z-\xi)^{n+1}} \, dz, \tag{19}$$

wobei die Kurve den Punkt ξ einschließt. Daher erhalten wir aus (13)

$$e^{-\xi^2} H_n(\xi) = (-1)^n \frac{n!}{2\pi i} \int \frac{e^{-z^2}}{(z-\xi)^{n+1}} \, dz.$$

Setzen wir $z = \xi - t$, so erhalten wir weiter

$$\frac{1}{n!} H_n(\xi) = \frac{1}{2\pi i} \int \frac{e^{-t^2+2t\xi}}{t^{n+1}} \, dt \tag{20}$$

(der Integrationsweg schließt $t = 0$ ein). Aus letzter Formel folgt, daß

$$e^{-t^2+2t\xi} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} H_n(\xi) \, t^n, \tag{21}$$

d.h., $e^{-t^2+2t\xi}$ ist die erzeugende Funktion von $H_n(\xi)$.

Die erzeugende Funktion (21) gestattet die Ableitung einer wichtigen Rekursionsformel zwischen den TSCHEBYSCHEFF-HERMITEschen Polynomen. Dazu differenzieren wir (21) nach t:

$$e^{-t^2+2t\xi}(2\xi - 2t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} H_n(\xi)\, t^{n-1}$$

und bekommen

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\xi}{n!} H_n(\xi)\, t^n - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{n!} H_n(\xi)\, t^{n+1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} H_n(\xi)\, t^{n-1}. \quad (22)$$

Fassen wir die Koeffizienten für gleiche Potenzen von t zusammen, so erhalten wir

$$2\xi H_n(\xi) = H_{n+1}(\xi) + 2n H_{n-1}(\xi). \quad (23)$$

Multiplizieren wir diese Formel mit ξ und wenden (23) noch einmal an, so erhalten wir

$$2\xi^2 H_n(\xi) = (2n+1)\, H_n(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+2}(\xi) + 2n(n-1)\, H_{n-2}(\xi). \quad (24)$$

Wir multiplizieren nun die Gleichung (23) mit $e^{-\xi^2/2}$ und ersetzen in ihr die nicht normierten HERMITEschen Polynome durch normierte (dazu multiplizieren und dividieren wir in (23) jedes Polynom H_m mit bzw. durch $\sqrt{2^m m!\sqrt{\pi}}$). Nach Kürzung der gemeinsamen Faktoren erhalten wir die Rekursionsformel für die Wellenfunktionen (15):

$$\xi \psi_n(\xi) = \sqrt{\frac{n+1}{2}}\, \psi_{n+1}(\xi) + \sqrt{\frac{n}{2}}\, \psi_{n-1}(\xi). \quad (25)$$

Daraus bekommen wir das Integral, das in den §§ 47, 48 vorkam. Multiplizieren wir (25) mit $\psi_m(\xi)$, integrieren über ξ und berücksichtigen die Orthogonalität und Normierung der Funktionen ψ_n (16), dann erhalten wir

$$\int \psi_m \xi \psi_n \, d\xi = \sqrt{\frac{n+1}{2}}\, \delta_{m,n+1} + \sqrt{\frac{n}{2}}\, \delta_{m,n-1}, \quad (26)$$

was uns das Integral (48, 7) gibt.

Auf ähnliche Weise können wir unter Benutzung von (25) und der Orthogonalität die Integrale einer jeden ganzen und positiven Potenz von ξ berechnen.

X

Das Elektron im homogenen Magnetfeld

Die HAMILTONfunktion (s. Anhang VI, Formel 6) hat bei der von uns vorgenommenen Wahl des Vektorpotentials $\mathfrak{A}$ (57, 1) die Form

$$H = \frac{1}{2\mu}\left(p_x + \frac{e}{c}|\mathfrak{H}|\, y\right)^2 + \frac{p_y^2}{2\mu} + \frac{p_z^2}{2\mu}. \quad (1)$$

Daraus folgt

$$\left.\begin{aligned} \frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x} = 0, \quad \frac{dp_y}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial y} = -\frac{e|\mathfrak{H}|}{\mu c}\left(p_x + \frac{e}{c}\,|\mathfrak{H}|\mu\right), \\ \frac{dp_z}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial z} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{1}{\mu}\left(p_x + \frac{e}{c}|\mathfrak{H}|\,y\right), \quad \frac{dy}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_y} = \frac{p_y}{\mu}, \quad \frac{dz}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_z} = \frac{p_z}{\mu}. \tag{3}$$

Daher ist

$$p_x = \text{const.} = p_x^0, \quad p_z = \text{const.} = p_z^0, \tag{4}$$

$$\mu\frac{d^2y}{dt^2} = -\frac{e|\mathfrak{H}|}{\mu c}\left(p_x^0 + \frac{e}{c}\,|\mathfrak{H}|\,y\right). \tag{5}$$

Setzen wir

$$y = Y - \frac{cp_x^0}{e|\mathfrak{H}|}, \quad \omega_0 = \frac{e|\mathfrak{H}|}{\mu c}, \tag{6}$$

so erhalten wir

$$\frac{d^2Y}{dt^2} = -\omega_0^2 Y, \quad Y = a\sin\omega_0 t + b\cos\omega_0 t \tag{7}$$

und daher

$$y = a\sin\omega_0 t + b\cos\omega_0 t - \frac{cp_x^0}{e|\mathfrak{H}|}. \tag{8}$$

Ferner ist

$$\mu\frac{dx}{dt} = p_x^0 + \frac{e}{c}\,|\mathfrak{H}|\,y = p_x^0 + \frac{e}{c}\,|\mathfrak{H}|\left(a\sin\omega_0 t + b\cos\omega_0 t - \frac{cp_x^0}{e|\mathfrak{H}|}\right), \tag{9}$$

d.h.

$$x = -a\cos\omega_0 t + b\sin\omega_0 t + x_0. \tag{10}$$

Die Bewegung erfolgt auf einem Kreise:

$$(x - x_0)^2 + \left(y + \frac{cp_x^0}{e|\mathfrak{H}|}\right)^2 = a^2 + b^2$$

mit dem Mittelpunkt in $x = x_0$, $y = -\frac{cp_x}{eH}$ und dem Halbmesser $R = \sqrt{a^2 + b^2}$. Die Bewegungsenergie hängt nicht von p_x^0 ab, diese Größe bestimmt die Lage des Kreismittelpunktes.

Die Parallelität dieser klasischen Berechnung mit der im § 57 angeführten quantentheoretischen Berechnung ist offensichtlich.

XI

Die Jacobischen Koordinaten

Nach den Transformationsformeln (104, 3) haben wir

$$\frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = \frac{m_k}{M_j},\ k \leqslant j; \quad \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = -1, \quad k = j+1; \quad \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = 0. \quad k > j+1, \quad (1)$$

wobei

$$M_j = \sum_{k=1}^{j} m_k \qquad (2)$$

die Masse der ersten j Teilchen ist. Mit Hilfe von (1) und (2) finden wir

$$\left.\begin{aligned} \sum_{k=1}^{N} \frac{\partial \psi}{\partial x_k} &= \sum_{k=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \frac{\partial \psi}{\partial \xi_j}\frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = \sum_{j=1}^{N} \frac{\partial \psi}{\partial \xi_j} \sum_{k=1}^{N} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = \\ &= \sum_{j=1}^{N} \frac{\partial \psi}{\partial \xi_j}\left\{\sum_{k=1}^{j} \frac{m_k}{M_j} + \frac{\partial \xi_j}{\partial x_{j+1}}\right\} = \frac{\partial \psi}{\partial \xi_N} = \frac{\partial \psi}{\partial X}, \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

d. h., wir erhalten die Formel (104, 9), die im Haupttext angeführt ist. Ähnlich errechnet sich der Operator der kinetischen Energie. Es genügt, den Operator

$$D_x \psi = \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} = \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k} \sum_{j=1}^{N}\sum_{j'=1}^{N} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j \partial \xi_{j'}} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k}\frac{\partial \xi_{j'}}{\partial x_k} \qquad (4)$$

zu berechnen. Dann finden wir mit Hilfe von (1) und (2)

$$\left.\begin{aligned} D_x \psi = \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k} &\left\{\sum_{j}\sum_{j'=k}^{N} \frac{m_k^2}{M_j M_{j'}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j \partial \xi_{j'}} - 2\sum_{j=k}^{N} \frac{m_k}{M_j}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j \partial \xi_{k-1}} + \right. \\ &\left. + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_{k-1}^2}\right\} = \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k}\left\{2\sum_{j>j'=k}^{N}\sum^{N} \frac{m_k^2}{M_j M_{j'}}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j \partial \xi_{j'}} - \right. \\ &\left. - 2\sum_{j=k}^{N} \frac{m_k}{M_j}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j \partial \xi_{k-1}}\right\} + \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k}\left\{\sum_{j=k}^{N} \frac{m_k^2}{M_j^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_{k-1}^2}\right\}. \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Wie man leicht (durch Vertauschung der Reihenfolge der Summationen über k, j und j') erkennt, ist die erste Summe in (5) gleich Null. Die zweite Summe wird wie folgt transformiert:

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k}\left\{\sum_{j=k}^{N} \frac{m_k^2}{M_j^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_{k-1}^2}\right\} = \sum_{j=1}^{N}\sum_{k=1}^{j} \frac{m_k}{M_j^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2} + \\ &\quad + \sum_{k=1}^{N-1} \frac{1}{m_{k+1}}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_k^2} = \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{M_j}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{m_{j+1}}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2} = \frac{1}{M}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_N^2} + \\ &\quad + \sum_{j=1}^{N-1}\left(\frac{1}{M_j} + \frac{1}{m_{j+1}}\right)\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2} \end{aligned}\right\}, \qquad (6)$$

d.h., es ist

$$D_x\psi = \frac{1}{M}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_N^2} + \sum_{j=1}^{N-1}\frac{1}{\mu_j}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi_j^2}, \tag{7}$$

wo μ_j die reduzierte Masse bezüglich des Schwerpunkts der ersten j Teilchen und des $(j + 1)$-ten Teilchens ist:

$$\frac{1}{\mu_j} = \frac{1}{M_j} + \frac{1}{m_{j+1}}. \tag{8}$$

Berücksichtigen wir, daß

$$D\psi = (D_x + D_y + D_z)\,\psi, \tag{9}$$

so erhalten wir aus (7) die Formel (104, 4):

$$D\psi = \frac{1}{M}\nabla_N^2\psi + \sum_{j=1}^{N-1}\frac{1}{\mu_j}\nabla_j^2\psi. \tag{10}$$

Literaturverzeichnis

[1] Ахиезер, А., и И. Померанчук: Некоторые вопросы теории ядра (ACHIJESER, A., und I. POMERANTSCHUK: Einige Probleme der Kerntheorie). Moskau 1948.
[2] BECKER, R.: Theorie der Elektrizität, Teil II: Elektronentheorie. Leipzig 1962.
[3] BETHE, H.A.: Kernphysik, Teil II. 1948.
[4] BETHE, H.A.: Die Quantenmechanik der einfachsten Systeme. 1935.
[5] BETHE, K., und A. SOMMERFELD: Die Elektronentheorie der Metalle, in: Handbuch der Physik, Bd. 24/2. Berlin 1938.
[6] BLOCH, F.: Die Molekulartheorie des Magnetismus. 1934.
[7] BOHR, N.: Drei Aufsätze über die Spektren und den Aufbau der Atome. 1923.
[8] BOHR, N.: Atomtheorie und Naturbeschreibung. Berlin 1931.
[9] BORN, M.: Quantenmechanik und chemische Bindung. 1932.
[10] BORN, M.: Die Atomtheorie des festen Zustandes. Leipzig 1923.
[11] BRILLOUIN, L.: L'atome de Bohr. Paris 1931.
[12] BRILLOUIN, L.: Die Quantenstatistik und ihre Anwendung auf die Elektronentheorie der Metalle. Berlin 1931.
[13] BROGLIE, L. DE: Einführung in die Wellenmechanik. Leipzig 1929 (Übers. von R. PEIERLS).
[14] CHWOLSON, O. D.: Lehrgang der Physik, Ergänzungsband, Teil I. Moskau 1926.
[15] COURANT, R., und D. HILBERT: Methoden der mathematischen Physik, Bd. I. 2. Aufl. Berlin 1931.
[16] DIRAC, P.M.: Die Prinzipien der Quantenmechanik. Oxford 1960.
[17] EICHENWALD, A.: Theoretische Physik, Teil I. Berlin 1928.
[18] ENGELS, F: Dialektik der Natur. Berlin.
[19] Фок, В. А.: Начала квантовой механики (FOCK, W. A.: Grundlagen der Quantenmechanik). Moskau 1932.
[20] FOWLER, R. H.: Statistical Mechanics. Cambridge 1929 (deutsche Übers.: Leipzig 1931).
[21] Френкель, Я. И.: Волновая механика, ч. I и II (FRENKEL, J. I.: Wellenmechanik). Teil I Moskau 1934, Teil II Moskau 1935.
[22] Френкель, Я. И.: Введение в теорию металлов (FRENKEL, J. I.: Einführung in die Theorie der Metalle). Moskau 1948.
[23] Френкель, Я. И.: Электродинамика, т. I (FRENKEL, J. I.: Lehrbuch der Elektrodynamik, Bd. I). Moskau (deutsche Übers.: Berlin 1926).
[24] Фриш, С. Е.: Атомные спектры (FRISCH, S. E.: Die Atomspektren). Moskau 1935.
[25] Кондратьев, В. Н.: Структура атомов и молекул (KONDRATJEW, W. N.: Struktur der Atome und Moleküle). Moskau 1946.
[26] IWANENKO, D.D., und J. D. GAPON: in: Berichte der I. Unions-Kernkonferenz, Sammelband. Moskau 1934.
[27] JORDAN, P.: Die Physik des 20. Jahrhunderts. 7. Aufl. Braunschweig 1947.
[28] HARNWELL, G.P., und I. J. LIVINGHOOD: Experimental Atomic Physics. New York 1933.

[29] HEISENBERG, W.: Die physikalischen Prinzipien der Quantenmechanik. Leipzig 1937.
[30] HEITLER, W.: The Quantum Theory of Radiation. 2. Aufl. Oxford 1944.
[31] HERZFELD, K.: Die kinetische Theorie der Materie (russ. Ausg. 1935).
[32] Иоффе, А. Ф.: Основание новой квантовой механики (JOFFE. A.F.: Grundlage der neuen Quantenmechanik). Moskau 1927.
[33] KRONIG, R. DE: Quantenmechanik, Bandenspektren und Molekülbau (russ. Ausg. 1935).
[34] Кузнецов, И. В.: Принцип соответствия в современной физике и его философское значение (KUSNEZOW, I. W.: Das Korrespondenzprinzip in der modernen Physik und seine philosophische Bedeutung). Moskau 1948.
[35] Ландау, Л., и Е. Лифшиц: Квантовая механика (LANDAU, L., und E. LIFSCHITZ: Quantenmechanik). Moskau 1948 (deutsche Übers.: Berlin 1962).
[36] Ландсберг, Г. С.: Оптика, ч. I и II (LANDSBERG, G. S.: Optik). Teil I Moskau 1940, Teil II Moskau 1947.
[37] LENIN, W. I.: Materialismus und Empiriokritizismus, Werke Bd. 14.
[38] Леонтович, М. А.: Статистическая физика (LEONTOWITSCH, M. A.: Statistische Physik). Moskau 1944.
[39] LORENTZ, H. A.: Die Elektronentheorie, The Theory of Electricis. Leipzig 1916.
[40] MILLIKAN, R.: The Electron, its Isolation and Measurement. 2nd ed. Chicago 1924 (deutsche Übers.: Braunschweig 1922).
[41] MOTT, N. F., und H. S. W. MASSEY: The Theory of Atomic Collisions. 2nd ed. Oxford 1949.
[42] Никольский, К. В.: Квантовая механика молекулы (NIKOLSKI, K. W.: Quantenmechanik des Moleküls). Moskau 1934.
[43] Никольский, К. В.: Квантовые процессы (NIKOLSKI, K. W.: Quantenprozesse). Moskau 1940.
[44] PAULI, W.: Allgemeine Grundlagen der Wellenmechanik. 1947.
[45] PAULI, W.: Die allgemeinen Prinzipien der Wellenmechanik, in: Handbuch der Physik, Bd. 24/1, Kap. 2. Berlin 1933.
[46] PAULI, W.: Relativistische Theorie der Elementarteilchen.
[47] PEIERLS, R.: Die Elektronentheorie der Metalle, in: Erg. exakt. Naturwiss. 11 (1932).
[48] PLACZEK, G.: Rayleighstreuung und Ramaneffekt. 1935.
[49] RUTHERFORD, E.: Nuclear Constitutions of Atoms, in: Proc. roy. Soc. A 97 (deutsche Übers. von E. NORRT: Leipzig 1921).
[50] Сборник: Химия изотопов, ИЛ (Die Chemie der Isotope, Sammelband). Moskau 1948.
[51] Шпольский, Е. В.: Атомная физика, т. I и II (SCHPOLSKI, E. W.: Atomphysik). Moskau 1944 (deutsche Übers.: Teil I 5. Aufl. Berlin 1965, Teil II 3. Aufl. Berlin 1962).
[52] SEABORG, H.: Isotopentabellen. XXVIII, H. 2/3, 1946.
[53] Смирнов, В. И.: Курс высшей математики, т. III/1 и 2 и IV (SMIRNOW, W. I.: Lehrgang der höheren Mathematik. Teil III/1 und 2 und IV). Moskau 1951, 1949 und 1953 (deutsche Übers.: Berlin 1967).
[54] Сыркин, Я. К., и М. Я. Дяткин: Химическая связь и строение молекул (SYRKIN, J.K., und M.J. DJATKIN: Die chemische Bindung und der Aufbau derMoleküle). Moskau 1946.
[55] Тамм, И. Е.: Основы квантовой механики (TAMM, I. E.: Grundlagen der Quantenmechanik). Moskau 1949.

[56] Тамм, И. Е.: Основы теории электричества (TAMM, I. R.: Grundlagen der Theorie der Elektrizität). Moskau 1946.
[57] Тартаковский, П. С.: Кванты света (TARTAKOWSKI, P. S.: Die Lichtquanten). Moskau 1928.
[58] Тартаковский, П. С.: Экспериментальные основания волновой теории материи (TARTAKOWSKI, P. S.: Experimentelle Grundlagen der Wellentheorie der Materie). Moskau 1932.
[59] Введенский, В. А., и Г. С. Ландсберг: Введение в современную теорию магнетизма (WWEDENSKI, W. A., und G. S. LANDSBERG: Einführung in die moderne Theorie des Magnetismus). Moskau 1929.
[60] WENTZEL, G.: Einführung in die Quantentheorie der Wellenfelder. Wien 1943.
[61] WHITTAKER, E. T., und G. N. WATSON: A Course of Modern Analysis. 4th ed. Cambridge 1952.

Sachregister

Abgeschlossenheit
siehe Vollständigkeit
Abschirmung des Kernfeldes 195
Absorption des Lichts 340ff.
Absorptionskoeffizient 379
– des Lichts, Einsteinscher 345 ff.
–, Massen- 379
Aktiniden 511
Aktion und Reaktion, Gesetz der 410
Alpha-Teilchen, anomale Streuung 126
–, Streuung 311
–, Zerfallskonstante 401
Alpha-Zerfall, Theorie 398 ff.
–, Paradoxon 400
Analogie zwischen Mechanik und Optik 130ff.
Anregung des Atoms, Wirkungsquerschnitt 447
antisymmetrische Funktionen 458 ff.
–, Zustände 457 ff.
aperiodische Bahnen 175
atomare Polarisierbarkeit, Koeffizient 357, 533
– –, Tensor 361
Atom, Auswahlregeln für das Leuchtelektron im 353
–, Bewegung des Elektrons im 178
–, Bewegung des Elektrons im einwertigen 194
–, ionisiertes 178
–, Ionisierung im starken elektrischen Feld 402f.
–, magnetisches Moment 11ff., 198, 536
–, mechanisches Moment 199
–, Quadrupolmoment 371
–, Ströme im 197
–, Wirkungsquerschnitt für die Anregung 447
siehe auch Heliumatom
siehe auch Wasserstoffatom
Atome, Absorption und Emission von Licht 340ff.
–, Beugung 32
–, Bewegung im äußeren Feld 435
–, Dia- und Paramagnetismus 536ff.
–, Elektronenverteilung 508ff.
– mit einem Leuchtelektron 253, 255
– mit mehreren Elektronen 487 ff.
–, Quantenmechanik 504ff.
–, wasserstoffähnliche 180, 194ff., 255
– –, Aufspaltung der Spektrallinien 279
Atomformfaktor 309
Atomismus 8ff.
Atomkern, magnetisches Moment 243
Atommechanik 161, 172, 179ff., 256, 297, 536
Atomnummer *siehe* Ordnungszahl
Aufenthaltswahrscheinlichkeit 37 ff., 107, 111, 167, 407
– des Elektrons 237
Aufgabe, direkte und umgekehrte 46
Auflösungsvermögen des Beugungsgitters 61
Aufspaltung, Austausch-, des Heliums 499
– der Energieniveaus bei zweifacher Entartung 267
– des „*s*"-Terms im Magnetfeld 241
– entarteter Niveaus durch Störung 265
– von Spektrallinien im elektrischen Feld 276ff., 280ff.
– – – im Magnetfeld 238
– – – im schwachen Magnetfeld 284 ff.
Ausstrahlungsbedingung 392
Austauschaufspaltung des Heliums 499
Austauschdichte 501
Austauschenergie 500f., 503
– des Wasserstoffmoleküls 522ff.
Austauschentartung 496, 518
Austauschkräfte 539, 543
Austauschzeit 503

Auswahlregel für das Leuchtelektron 353ff.
-- den Oszillator 352f.
-- die Bahnquantenzahl 355
-- die Dipolstrahlung 351
-- die magnetische Quantenzahl 355
-- die Quadrupolstrahlung 371

Bahnen, aperiodische 175
–, *Bohr*sche 191
–, periodische 175
Bahnmoment 225
Bahnquantenzahl 188
Balmer-Serie 185, 187
Bandenspektrum 204
Bänder (der zulässigen Energie) 209
– erlaubter Energiewerte 295
– verbotener Energiewerte 295
Bandkante 212, 214f.
Bandmitte 212
Beugung am Spalt 56f.
–, *Laue*sche 33
– von Atomen 32
– von Elektronen 29ff.
– von Mikroteilchen 29ff., 34
– von Neutronen 32
– von π-Mesonen 33
– von Röntgenstrahlen 30f.
Beugungsgitter, Auflösungsvermögen 61
Beugungsringe, Durchmesser 31
Beugungsstreuung 321f.
Bewegung, Konstanten 118ff.
– des Schwerpunkts von Teilchensystemen 411ff.
– im äußeren Feld, Atome 435ff.
– im *Coulomb*feld 179ff.
– im einwertigen Atom, Elektron 194ff.
– im elektromagnetischen Feld 216ff.
– im homogenen Magnetfeld 222ff.
– im konservativen Kraftfeld 161
– im periodischen Feld, Elektron 206ff.
– im variablen Magnetfeld, Spin 243
– im Zentralfeld 172ff.
– im Zentralfeld, Elektron 251ff.
Bewegungsgleichungen der Quantenmechanik 115ff.
Bewegungsintegral 118ff., 565
–, Drehimpuls als 425
–, Operator der Inversion als 427
Bibermann, Suschkin und *Fabrikant*, Versuch von 35
Bindung, heteropolare (Ionen-) 527
Bindung, homöopolare 515, 525, 527ff., 530
*Bohr*sche Bahn 191
--, Radius der ersten 190
– Frequenz 151, 335
– Frequenzbedingung 16, 203
– Gleichung 186
– Theorie 15ff.
*Bohr*sches Kernmagneton 246, 534
– Korrespondenzprinzip 350
– Magneton 12, 199, 225, 246
– Postulat 15f.
*Boltzmann*sche Konstante 21, 205
*Boltzmann*sches Gesetz 482
*Born*sche Deutung der *de-Broglie*-Wellen 35f.
– Näherung 302
Bose-Einstein-Gas 480, 482
--- -Gesamtheit 460
--- -Statistik 460, 484
--- -Verteilung 483f., 486
Bose-Teilchen 460, 472, 474, 476, 480f., 565
Boson *siehe Bose*-Teilchen
*Bragg*sche Bedingung für ein Raumgitter 31
Brechung des Lichts 357f.
–, negative 363f.
Brechungsindex 131f.
– bei positiver und negativer Brechung 364
– für ein Gas 357
Brechungskoeffizient 357f., 363
Breite des quasistationären Zustandes 398
Breit-Wigner-Formeln 324

Carst und *Ladenburg*, Versuche von 364
Chemische Kräfte, Natur 527f.
Clebsch-Gordan-Koeffizienten 421ff.
Compton-Effekt 5ff., 8
-- Wellenlänge 8
*Compton*sches Parallelogramm 7
Coulomb-Feld, Bewegung im 179ff.
--, Streuung im 325f.

Darstellung 562
–, Eigen- 148
–, Energie- 138
–, *Heisenberg*sche 151, 170
–, Impuls- 138
–, Koordinaten- 138
Darstellungspunkt 406
Darstellungstheorie 137ff.

Davisson und *Germer*, Versuch von 29f., 40, 49
*de Broglie*sche Gleichungen 24, 130
– – Wellen 24ff., 35, 40, 414
– – –, *Born*sche Deutung 35f.
– – –, statistische Deutung 34ff.
– – Wellenlänge 28f., 130
Debye-Scherrer-Verfahren 30f.
Delta-Funktion 580
– –, *Dirac*sche 80, 585
Delta-Symbol 580, 585
detailliertes Gleichgewicht, Prinzip 480
Deuteron, virtuelles Niveau 552
–, Theorie 549ff.
Diagonalelement einer Matrix 141
Diagonalmatrix 141
Diamagnetismus der Atome 536ff., 537
– des Elektronengases 223
Dichte, Austausch- 501
– der schwarzen Strahlung 20
– des elektrischen Stromes im Atom 197
–, mittlere Massen- 107
–, mittlere Teilchen- 106
–, Wahrscheinlichkeits- 38
–, Zustands- 335
Dichtematrix 49, 157ff., 562
Dichteoperator 157
Dipolstrahlung, Auswahlregeln 351 ff.
*Dirac*sche Delta-Funktion 80, 585
– Spinmatrizen 228f.
– Symbolik 140
direkte Aufgabe 46
– Messung 37
direkter Versuch 42
*Dirichlet*sches Integral 580
Diskontinuität der Mikrosysteme 11
diskrete Energieniveaus 177
– Zustände 15f.
diskretes Spektrum 78, 177
Dispersion 357ff.
–, anomale 363
Dispersionskräfte 530ff., 533
Dissoziationsenergie des Wasserstoffmoleküls 526
– des zweiatomigen Moleküls 203
Dobronrawow und *Joffe*, Versuch von 4
Drehimpuls als Bewegungsintegral 119
Drehimpulsoperator 89
–, Eigenfunktionen 420ff.
Drehimpulssatz 425
– für ein System 414ff.
Dublett 253
Dublettaufspaltung 226
Durchlässigkeitskoeffizient 385ff.

*Ehrenfest*sche Sätze 115, 117, 121, 171, 214, 220
Eichinvarianz 221, 595
Eigendarstellung 148
Eigendifferential 77, 584
–, Normierung 585
–, Orthogonalität 584f.
Eigenfunktionen 76ff.
– bei Entartung 582f.
– des Drehimpulsoperators 420ff.
–, Grundeigenschaften 78ff.
–, Knoten 165
–, Normierung 79
–, Orthogonalität 80
–, vollständiges System 81
– von Gleichungen 76
– von Operatoren 77
Eigenwerte 76f.
– des Vertauschungsoperators 457
– von Operatoren 77
– von Parametern von Gleichungen 76
Eigenzustand 85
Einfrieren des Elektronengases 214
– von Rotationen 205f.
– von Schwingungen 205
Einfrierungstemperatur 205f.
Einheitsmatrix 141
Einstein und *de Haas*, Versuch von 227f., 539
*Einstein*sche Gleichung für den Photoeffekt 5, 373
– Strahlungstheorie 338, 340, 345, 351
*Einstein*scher Koeffizient 345ff., 369
– Übergangskoeffizient 20
elastische Streuung *siehe* Streuung
elektrischer Strom im Atom 197ff.
– – – –, Dichte 197
elektrisches Moment, Matrix 343
Elektron, Aufenthaltswahrscheinlichkeit 237
–, Bewegung im Atom 178
–, Bewegung im *Coulomb*feld 179ff., 185
–, Bewegung im einwertigen Atom 194ff.
–, Bewegung im homogenen Magnetfeld 604
–, Bewegung im periodischen Feld 206ff.
–, Bewegung im Zentralfeld 251ff.

Elektron, Hauptquantenzahl 183
–, Ladung 197
–, Leitungs- 539
–, Leucht-, Atome mit einem 253, 255
– –, Auswahlregeln 353
–, magnetisches Eigenmoment 227
–, magnetisches Moment 227, 235
–, potentielle Energie im *Coulomb*feld 173
–, Valenz- 539
Elektronen, Atome mit mehreren 487ff.
–, Beugung 29f., 31, 32ff.
–, Stöße 5ff.
–, Streuung 312
–, unelastische Stöße 443
–, Verteilung im Atom 508ff.
Elektronengas 389
–, Diamagnetismus 223
–, Einfrieren 214
Elektronenkonfiguration 508ff.
Elektronenspin, experimenteller Beweis 225ff.
Elektronenspinoperator 228
Elementarteilchen 460
–, charakteristische Größen 9
–, Systematik 458ff.
Emission, kalte, von Elektronen 389ff.
–, Licht- 340ff.
–, photoelektrische 378
–, spontane 339
– –, *Einstein*scher Koeffizient 346
– –, Intensität 362
– –, Wahrscheinlichkeit 346f.
Emissionsspektrum, Intensitäten 356ff.
Energie als Bewegungsintegral 120
–, Austausch- 500f., 503, 522ff.
– des Elektrons im periodischen Feld 209
–, Dissoziations- 200, 203, 526
–, Nullpunkts- *siehe* Nullpunktsenergie
–, potentielle, des Elektrons im *Coulomb*feld 173
– stationärer Zustände 438ff., 443ff.
–, Störungs- 257
–, verbotene Zonen 210
Energie bänder209
Energiedarstellung 138
Energieniveaus 161, 177
siehe auch Niveau, Zustand
–, Aufspaltung bei zweifacher Entartung 267
– des Heliumatoms 495ff.
– des Oszillators 600
Energieniveaus, diskrete 177
– eines zweiatomigen Moleküls 199ff.
–, quasistationäre 395
Energieoperator 94
Energiesatz der Quantenmechanik 120, 449ff.
Energiespektrum 161
–, diskretes 177
–, kontinuierliches 177
–, verbotene Bänder 295
Energieunbestimmtheit 450
Energieverteilungsgesetz 483
Entartung 21, 79, 93, 263
–, Aufhebung 267ff., 271ff.
–, Austausch- 496, 518
–, Eigenfunktionen bei 582f.
–, Grad der 21
– im *Coulomb*feld 185, 196
–, *l*- 196, 500
– und Feldsymmetrie 271f.
–, Ursachen 271f.
–, zweifache, Aufspaltung der Energieniveaus 267
Entartungstemperatur 486
Erhaltung des Drehimpulses 425
– – – eines Systems 414ff.
– der Energie 120, 423, 449ff.
– des Gesamtimpulses eines Systems 409
– des Impulses 409
– der Teilchenzahl 105ff.
Erkenntnistheorie 569

Feinstruktur der Spektren 251ff., 284
Feld, allgemeines elektromagnetisches 216
–, korpuskulare Natur 476
–, Nukleonen- 568
–, Quantelung 476
–, *Weiss*sches 539
Feldsymmetrie, Entartung und 271f.
Fermi-Dirac-Gas 480, 482
– – -Gesamtheit 460
– – -Statistik 460, 484
– – -Verteilung 483f., 486
Fermion *siehe Fermi*-Teilchen
Fermi-Teilchen 460, 461f., 464ff., 472, 476, 480f.
Ferromagnetismus 539
Flächensatz der Quantenmechanik 119
Fock, Methode von 513
– und *Krylow*, Satz von 397
Fourier-Transformation 580f.

Franck und *Hertz*, Versuch von 11, 443f., 447f., 577
Frequenz, *Bohr*sche 151, 335
–, *Larmor*- 242f.
Frequenzen, kombinierte 365
Frequenzbedingung, *Bohr*sche 16, 203
Funktion, antisymmetrische 458
–, Delta- *siehe* Delta-Funktion
–, Eigen- *siehe* Eigenfunktionen
–, *Hamilton*- 592f.
–, konfluente hypergeometrische 326
–, Kugel- 588
–, normierte 39
–, symmetrische 458
–, *Wigner*sche 477
Funktionen, orthogonale 78f.
Funktionensysteme, Orthogonalität 79
–, Orthonormalität 79
–, Vollständigkeit 81

Gas, *Bose-Einstein*- 480, 482
–, Elektronen- *siehe* Elektronengas
–, Entartungstemperatur 486
–, *Fermi-Dirac*- 480, 482
–, Nullpunktsenergie 483
–, Spin- 543
*Geiger-Nuttall*sche Regel 401
Gesamtdrehimpuls, Eigenschaften 246ff.
– eines Systems, Erhaltung 409
Gesamtenergie, Operator 95
Gesamtheit, Beschreibung durch Dichteoperator 159
–, *Bose-Einstein*- 460
–, *Fermi-Dirac*- 460
–, gemischte 48f., 66, 159, 562
–, *Gibbs*sche (klassische) 159, 484
–, reine 46, 49f., 159, 562
–, statistische 46ff., 50
–, Veränderung durch Messung 67
–, vollständige 64
–, zeitliche Änderung 564
Gesamtresonanzbreite 324
Geschwindigkeit, Gruppen- 27
–, mittlere 108
–, Phasen- 25
Geschwindigkeitsoperator 116
Geschwindigkeitspotential 108
Gesetz, *Boltzmann*sches 482
– der Aktion und Reaktion 410
– der Erhaltung *siehe* Erhaltung
Gewicht, statistisches 21

g-Faktor, *Landé*scher 288
*Gibbs*sche Gesamtheit 159, 484
Gleichung, *Bohr*sche 186
–, Eigenfunktionen 76
–, *Einstein*sche, des Photoeffekts 5, 373
–, *Newton*sche 121ff., 593
– –, quantenmechanische 117
–, Oszillator- 600
–, *Schrödinger*- *siehe* *Schrödinger*gleichung
Gleichungen, *de Broglie*sche 24, 130
–, *Hamilton-Jacobi*sche 126
–, *Hamilton*sche 592f., 594f.
– –, quantenmechanische 115
Grenzenergie 390
Größe, physikalische, diskretes Spektrum 78, 177
– –, Mittelwert 563
– –, Spektrum 563
Größen, vollständiger Satz 64, 562
Gruppengeschwindigkeit 27
Gruppenzentrum *siehe* Zentrum der Wellengruppe

Hakenmethode von *Roshdestwenski* 364
Hamilton-Funktion 96f., 592f.
*Hamilton-Jacobi*sche Gleichungen 126
Hamilton-Operator 94ff., 96ff., 116
– – des Elektrons im homogenen Magnetfeld 604
– – eines Nukleonensystems 548
– – eines Systems identischer Mikroteilchen 453
– – für die kräftefreie Bewegung 119
– – für die Relativbewegung 413
– – in krummlinigen Koordinaten 596
– – in Polarkoordinaten 597
– – zweimal gequantelter Systeme 474
*Hamilton*sche Gleichungen 115, 592ff. 594f.
harmonischer Oszillator 162
Hauptquantenzahl 164, 188, 196
– des Elektrons 183
Hauptwert eines Integrals 292
*Heisenberg*sche Darstellung 151, 170, 352
– Unbestimmtheitsrelationen 53
– Vertauschungsrelation 87
Helium, Austauschaufspaltung 499
–, Grundzustand 493
–, Ionisierungspotential 500
–, Ortho- und Para- 491, 493, 498f.
–, Spektralterme 494

Heliumatom 487ff.
–, Energieniveaus 495ff.
hermitesche Matrix *siehe* Matrix, hermitesche
hermitescher Phasenoperator 155
hermitesches Polynom *siehe* *Tschebyscheff-Hermite*sches Polynom
Hylleraas, Berechnung des H_2-Moleküls 527
Hyperonen 459f.

Identitätsprinzip 452, 565
Impuls als Bewegungsintegral 119
– eines Lichtquants 2
–, Erhaltung *siehe* Impulssatz
–, Gesamt- 409
–, Teilchen- 42
–, Unbestimmtheit 53
–, Wahrscheinlichkeit für den 41ff.
Impulsdarstellung 138
Impulsfunktionen, Mittelwerte 44
Impulsoperator 69, 87f., 116
Impulssatz 3, 409, 424
indirekte Messung 37
Integral, Bewegungs- *siehe* Bewegungsintegral
–, *Dirichlet*sches 580
–, Hauptwert 292
Intensität der spontanen Emission 362
– im Emissionsspektrum 356ff.
Interferenz von Zuständen 50
intramolekulare Dispersionskräfte *siehe* Dispersionskräfte
Inversion 426
–, Operator 426f.
Ionen 526
Ionenbindung 527, 530
Ionisierung des Atoms 178f.
– – – im starken elektrischen Feld 402
Ionisierungsenergie 178f.
– des Wasserstoffatoms 185
Ionisierungspotential des Heliums 500
Isospin 545f.
– des Nukleons 547
Isospinoperator 545f.
Isospinraum 545
Isospinvektor 545
Isotope 505

*Jacobi*sche Koordinaten 411, 606f.
Janossy, Versuch von 35

Kausalitätsprinzip 100, 572
Kern, magnetisches Moment 243
Kernfeld, Abschirmung 196
Kernmagneton (*Bohr*sches) 246, 534
Kernspin bei zweiatomigen Molekülen 534
Kernzahl, effektive 195
kinetische Energie, Operator 94, 412
klassische Mechanik, Anwendbarkeit 123, 130
Knoten 165
Knotenfläche 189
Knotenpunkt 189
Koeffizient der atomaren Polarisierbarkeit 357, 533
–, *Clebsch-Gordan*- 421ff.
–, Durchlässigkeits- 385ff.
Kombinationsfrequenzen 365
Kombinationsprinzip, *Ritz*sches 16, 350
kombinierte Streuung 364
– –, Temperaturabhängigkeit 367
– –, rote Komponente 367
– –, violette Komponente 367
kommutativ 72
Kommutator 80
Komplementaritätsprinzip 570f., 576
Konfiguration, Elektronen- 508ff.
Konfigurationsraum 406
Konfigurationswahrscheinlichkeit 408
Konstante, *Boltzmann*sche 21, 205
–, *Planck*sche 1
kontinuierliches Spektrum 198
– – einer physikalischen Größe 78
Koordinaten, direkte Messung 37
–, indirekte Messung 59
–, *Jacobi*sche 411, 606f.
–, Normal- 162
–, Teilchen-, Bestimmung 56, 58ff., 61, 63
–, Unbestimmtheit 53
Koordinatendarstellung 138
Koordinatenfunktionen, Mittelwerte 44ff.
Koordinatenoperator 87f.
Kopenhagener Schule 570f.
Korrespondenzprinzip 348ff, 365
–, moderne Fassung 351
Kräfte, chemische, Natur 527f.
Kräfte, Dispersions- 530ff., 533
–, Valenz- 529
–, *van der Waals*sche 531
Kraftoperator 117
Kugelflächenfunktionen, Differentialgleichung 91f.

Kugelfunktionen 588
Kusnezow, philosophische Bedeutung des Korrespondenzprinzips 351

Ladung des Elektrons 197
Ladungsdublett 545
Ladungsraum 545
*Laguerre*sches Polynom 184
Landau, Diamagnetismus des Elektronengases 223
*Landé*scher g-Faktor 288
*Laplace*scher Operator 91
Larmor-Frequenz 242f.
Lebensdauer eines Zustandes 398
*Legendre*sches Polynom 92, 591
Leitungselektronen 539
Lenin, Krise der modernen bürgerlichen Philosophie 569ff.
Leuchtelektron, Auswahlregeln 353
Licht, Absorption und Emission 340ff.
–, Absorptionskoeffizient 345
–, Absorptionswahrscheinlichkeit 338, 345
–, Brechung 357f.
–, Emission durch atomare Systeme 340ff.
–, Quantentheorie 1f., 186
–, Streuung 357ff.
– –, in Kristallen 169
Lichtquant 1
–, Energie 1
–, Impuls 2
*Lorentz*kraft 97, 219, 340
–, Operator 219
Lukirski, Versuche von 391
Lyman-Serie 185, 187

Magnetfeld, *Weiss*sches 539, 543
magnetische Quantenzahl 188, 197
– Suszeptibilität 538
magnetisches Eigenmoment des Elektrons 227
– Moment, Atome 11ff., 198, 536
– –, Atomkern 243
– –, Elektron 227, 235
– –, Quantelung 198
Magneton, *Bohr*sches 12, 199, 225, 246
–, Kern- 246, 534
Mandelstam und *Landsberg*, Versuche von 367
–, Vergleich von 51
Massenabsorptionskoeffizient 379
Massendichte, mittlere 107
Massenstromdichte, mittlere 107
Matrix 140
–, adjungierte 142
– des elektrischen Momentes 343f.
–, Diagonal- 141f.
–, Diagonalelemente 141
–, Dichte- 49, 157ff., 562
–, Einheits- 141
–, hermitesche 142
–, konjugiert komplexe 142
–, kontinuierliche 144f., 148
–, selbstadjungierte 142
–, Spin- 229
–, Spur 154
–, Stufen- 267
–, transponierte 142
–, Überführung in Diagonalform 270
–, unitäre 154
Matrixelement 140
–, diagonales 140
– eines Operators 141
Matrixform der *Schrödinger*gleichung 149
Matrizen, antivertauschbare 229
–, Rechnen mit 141ff.
–, Spin-, *Dirac*sche 228f.
– –, Vertauschungsrelationen 228
Matrizenmechanik, *Heisenberg*sche 18
*Maxwell*sche Beziehung 357
Maxwell-Verteilung 486
Mechanik, Analogie zur geometrischen Optik 130ff.
mechanisches Moment des Atoms 199
– – des Elektrons 225
Mehrkörperproblem 405ff.
–, Anwendungen 428ff.
Mendelejew, Periodensystem der Elemente 504
Mesonen, Beugung 33
–, π- 567
–, μ- 567
meßbar, gleichzeitig 85f., 167, 248
Messungen, direkte 37, 42
–, gleichzeitige 85f., 167, 248
–, indirekte 37
–, unvereinbare 86
–, vollständige 64
Meßvorrichtung, klassische (makroskopische) 64
–, Rolle 63ff.
–, Wesen 68
metastabile Zustände 372

metastabile Zustände des Ortho-Heliums 493
Methode, *Heisenberg*sche, der Operatordarstellung 151
– von *Fock* 513
– von *Rabi* 243
– von *Ritz* 513f.
Mikrosysteme, Diskontinuität 11
Mikroteilchen, Beugung 29ff., 34
–, Identitätsprinzip 452
Millikan, Versuch von 5
Mittelwert physikalischer Größen 73ff., 146ff.
– – –, Bestimmung 146ff., 148
– – –, Definition 44, 563
– der Impulsfunktionen 44ff.
– der Koordinatenfunktionen 44ff.
–, zeitliche Ableitung 114
mittlere Geschwindigkeit 108
– Massendichte 107
– Massenstromdichte 107
– Teilchendichte 106
mittlerer Teilchenstrom durch die Flächeneinheit 106
mittleres Schwankungsquadrat 47, 53, 75, 124
Modell, optisches 321
modulierte Welle, stehende 211
Molekül, homöopolares 515, 527
–, Rotation 200
–, Schwingungen 202
–, Wasserstoff- *siehe* Wasserstoffmolekül
–, zweiatomiges, Dissoziationsenergie 203
– –, Energieniveaus 199ff.
– –, Kernspin 534ff.
– –, Rotationsenergie 202
– –, Rotationsniveaus 204
– –, Rotationsquant 203
– –, *Schrödinger*gleichung 200
– –, Schwingungsniveaus 204
– –, Schwingungsquant 203
– –, spezifische Wärme 205f.
Molekülbildung 515ff.
Molekülspektren 203ff.
Moment, elektrisches, Matrix 343
–, magnetisches *siehe* magnetisches Moment
–, mechanisches *siehe* mechanisches Moment
–, Quadrupol-, des Atoms 370f.
Multiplettstruktur der Spektren 226, 252, 284, 488
Multiplizität von Spektrallinien 251, 253

Näherung, *Born*sche 302
–, quasiklassische 133ff.
Nebenquantenzahl 188, 196
Neutrino 567
Neutron 505
–, Beugung 32
–, Streuung an Protonen 551
*Newton*sche Gleichungen 116f., 121ff., 593
– –, quantenmechanische 117
nichtkommutativ 72
Niveau, Breite 398
–, Energie- 161
–, virtuelles, des Deuterons 552
Niveaus, entartete, Aufspaltung durch Störung 265
–, quasistationäre 395
–, System von 177
Niveauschema des Wasserstoffatoms 185
Normalkoordinaten 162, 431
normierte Funktion 39
Normierung 39
Normierungsbedingung 39
– für kontinuierliches Spektrum 584
Nukleonen 544f.
–, elastische Streuung 552f.
–, Streuung 551
Nukleonenfelder 568
Nukleonensystem, *Hamilton*operator 548
–, Zustände 548
Nullpunktsenergie 167
– eines Gases 483
Nullpunktsschwingungen 169

Operator 70
–, Darstellungsmöglichkeiten 139f.
– der Gesamtenergie 95
– der *Hamilton*funktion 96
– der Inversion 426f.
– der kinetischen Energie 94, 412
– der Kraftkomponenten 117
– der *Lorentz*kraft 219
– der potentiellen Energie 95f.
– der Projektion des Drehimpulses auf eine Achse 89f.
– der relativen Teilchenbewegung 412
– der Teilchenvertauschung 453
– der Translation in der Zeit 101

Operator des Elektronenspins 228ff.
– des Gesamtdrehimpulses 246ff.
– des Quadrats des Drehimpulses 90
–, Dichte- 157
–, Drehimpuls- 89
– –, Eigenfunktionen 420ff.
–, Eigendifferential 584
–, Eigenfunktionen 77
–, Eigenwerte 77
–, Elektronenspin- 228
–, Energie- 94ff.
–, Geschwindigkeits- 116
–, *Hamilton*- 96ff., 116
–, *Heisenberg*sche Darstellung 151
–, hermitescher 70
–, Impuls- 69, 87f., 116
–, Isospin- 545f.
–, Koordinaten- 87f.
–, *Laplace*scher 91
–, linearer 70
–, linearer selbstadjungierter 69ff., 563
–. Matrixelement 141
–, Phasen- 155, 319
–, selbstadjungierter 70, 78
–, Verschiebungs- 102
–, Vertauschungs- 565
– –, Eigenwerte 457
–, zeitliche Ableitung 112ff., 149
Operatoren, hermitesche, Summe und Produkt 71
–, Nichtvertauschbarkeit 72
–, Vertauschbarkeit 73, 587
Optik, geometrische, Analogie zur Mechanik 130ff.
–, Wellen-, Analogie zur Quantenmechanik 132
optisches Modell 321
Ordnungszahl 505
Orthogonalität von Eigenfunktionen 80
– von Funktionen 78
Ortho-Helium 491, 493, 498f.
Orthonormalität 79
Ortho-Wasserstoff 535
Oszillator, anharmonischer 274ff.
– –, Energieniveaus 275
–, Auswahlregel für Strahlungsemission und -absorption 352
–, eindimensionaler, in der Quantenmechanik 162
–, Energiedarstellung 169
–, Energieniveaus 600
Oszillator, harmonischer 162ff., 600
–, Potentialfunktion 165
–, Wellenfunktion 164f.
– –, Parität 164
Oszillatoren, gekoppelte 432
Oszillatorenstärke 358, 362
Oszillatorgleichung 600

Para-Helium 491, 493, 498f.
Parallelogramm, *Compton*sches 7
Paramagnetismus der Atome mit einem Elektron 536ff., 537
Para-Wasserstoff 535
Parität 427
– der Oszillatorwellenfunktionen 164
Paritätserhaltungssatz 426
Partialbreite für elastische Streuung 324
– für unelastische Streuung 324
Partialquerschnitt 317
– für elastische Streuung 320
–, maximaler 318
Pauli-Gleichung 235ff., 239
– -Prinzip 462ff., 465, 479, 488
periodische Bahnen 175
periodisches Feld 206ff.
– System der Elemente 504ff., 512
Periodizitätsbedingung 484
Phasenanalyse 318
Phasengeschwindigkeit 25
Phasenoperator 319
Photoeffekt *siehe* photoelektrischer Effekt
photoelektrische Emission 378
photoelektrischer Effekt 4ff., 372ff.
– – an Atomen 5
– –, *Einstein*sche Gleichungen 5, 372ff.
– –, Winkelverteilung 378
Photon 2
–, „ephemeres“ 568
Photoplatte, idealisierte 58
physikalische Größe, *siehe* Größe, physikalische
*Planck*sche Formel 23, 486
– Konstante 1
*Planck*sches Gesetz 23
Poisson-Klammer in der klassischen Mechanik 114, 159
– – in der Quantenmechanik 114, 150, 159, 217, 564, 593, 596f.
Polarisation bei der Streuung 556ff.
– des Atoms 279
– des Vakuums 569

Polarisationsvektor 458
Polarisierbarkeit 279
–, Koeffizient der atomaren 357, 533
Polynome, *Laguerre*sche 184
–, *Legendre*sche 92, 591
–, *Tschebyscheff-Hermite*sche 601
– – –, normierte 602
Postulate, *Bohr*sche 15f.
Potential, Geschwindigkeits- 108
Potentialfeld, periodisches 206
Potentialfunktion des Oszillators 165
Potentialmulde 395, 398f.
Potentialschwelle 381ff.
–, dreidimensionale 392
Potentialstreuung 324
Potentialtopf 398f.
potentielle Energie des Elektrons im *Coulomb*feld 173
Prinzip der Teilchenidentität 452, 565
– der Zustandsüberlagerungen 39
– des detaillierten Gleichgewichts 480
–, Kausalitäts- 100
–, Komplementaritäts- 570f., 576
–, Korrespondenz- 348ff., 365
– –, moderne Fassung 351
–, *Pauli*- 462ff., 465, 479, 488
Protonen, Streuung von Neutronen an 551

Quadrupolmoment des Atoms 370f.
Quadrupolstrahlung 368ff.
Quant, Licht- 1
Quantelung des Feldes 476
– des magnetischen Moments 198
–, räumliche 12
–, zweite 470, 474f., 478
Quantenerscheinung 8
Quantenfeldtheorie 478, 569
Quantenmechanik, Analogie zur Wellenoptik 132
–, Anwendbarkeitsgrenzen 566
–, Aufgaben 562ff.
– des Atoms *siehe* Atommechanik
–, fundamentale Sätze 566
–, Grundbegriffe 562ff.
–, Reversibilität 157
quantenmechanische Übergänge 328ff., 478
– –, Wahrscheinlichkeit 331
Quantenniveau 161
Quantentheorie des Lichts 1f., 186
–, elementare, der Strahlung 18ff.

Quantenzahl, Bahn- 188
– –, Auswahlregel 355
–, Haupt- 164, 188, 196
– –, Elektron 183
–, magnetische 188, 197
–, Neben- 184, 188, 196
–, Radial- 189
quasiklassische Näherung 133ff.
quasistationäre Niveaus 395
– Zustände 262, 392ff.
– –, Breite 398
Quasiwahrscheinlichkeit 160

Rabi, Methode von 243
Radialquantenzahl 189, 196
Raman-Effekt 364ff.
Rayleigh-Jeans, Formel von 22f., 486
*Rayleigh*sche Streuung 6
*Rayleigh*scher Bereich (schwarze Strahlung) 23
Reaktion, Gesetz von Aktion und 410
Reaktionsbreite 324
Reduktion des Wellenpakets 66f., 102
Reflexionskoeffizient 385
Renormierung 569
Resonanzbreite, Gesamt- 324
Resonanzcharakter von Übergängen 333
Resonanzstreuung 323f.
Reversibilität in der Quantenmechanik 157, 425
Ritz, Methode von 513f.
*Ritz*sches Kombinationsprinzip 16, 350
Röntgenstrahlen, Beugung 30f.
Roshdestwenski, Hakenmethode 364
Rotation, Einfrieren 205f.
–, spezifische Wärme 205f.
Rotationsbande 204
Rückführung *siehe* Reduktion
Rutherford-Formel 311f.
Rydberg-Konstante 186, 429

Säkulargleichung 264
Satz physikalischer Größen, vollständiger 64f., 562
Schale, *K*- 506
Schale, *L*- und *M*- 507
Schale, *N*- 507, 511
Schale, *O*- und *P*- 511
*Schrödinger*gleichung 100ff., 101, 113, 130, 595
– – für die Radialfunktion 173

*Schrödinger*gleichung für stationäre Zustände 110
– – in kartesischen Koordinaten 595
– – in krummlinigen Koordinatensystemen 596
– – in Matrixform 149
– – in Polarkoordinaten 597
– –, Zusammenhang mit den *Hamilton-Jacobi*schen Gleichungen 126ff.
Schwankung 53
Schwankungsquadrat, mittleres 47, 53ff., 75, 124
schwarze Strahlung 22, 486
– –, Dichte 20
– –, *Rayleigh*scher Bereich 23
– –, *Wien*scher Bereich 23
Schwelle, Durchlässigkeitskoeffizient 385ff.
Schwerpunkt eines Teilchensystems, Bewegung 411ff.
Schwerpunktsatz 410
Schwingungen von Mikroteilchensystemen kleiner Amplitude 431
–, Einfrieren 205
Schwingungsbanden 204
selbstadjungiert 70, 142
Selbstionisation 402
–, Wahrscheinlichkeit 404
Seltsamkeit 560
Serie *siehe* Spektralserie
Shdanow, Versuch von 58
Singulett 255
Spektralanalysator von Quantengesamtheiten 68
Spektrallinien, Aufspaltung im elektrischen Feld 276ff.
–, Aufspaltung im Magnetfeld 226, 238
–, Aufspaltung im schwachen Magnetfeld 284ff., 289ff.
Spektralserie 186
–, *Balmer*- 185, 187
–, *Brackett*- 185, 187
–, *Lyman*- 185, 187
–, *Pfund*- 185
–, *Ritz-Paschen*- 185
Spektralterme 16, 186
– des Heliums 494
Spektrum, Banden- 204
– einer physikalischen Größe 78, 563
– – – –, Bestimmung 146ff.
– – – –, diskretes 78, 177
– – – –, kontinuierliches 78, 178
Spektrum, Emissions-, Intensität 356ff.
–, Energie- 161
–, Feinstruktur 251ff., 284
–, kontinuierliches, Störungsenergie 290, 292
–, Molekül- 203ff.
–, Multiplettstruktur 226, 251f., 284, 488
spezifische Wärme der Rotation 205f.
Spin, Bewegung im variablen Magnetfeld 243
–, Elektronen- 225ff.
–, Formeln für die Quantelung 231
Spinfunktionen 232f.
Spingas 543
Spinmatrizen 229
Spinmoment 225
Spinvariable 232
Spinwelle 542
spontane Emission 339
– –, *Einstein*scher Koeffizient 346
– –, Intensität 362
– –, Wahrscheinlichkeit 346
– Wahrscheinlichkeit 19
spontaner Übergang 19
Spur einer Matrix 154
*Stark*effekt 276, 403
stationäre Zustände 109f., 149, 161, 438ff., 443ff.
– –, *Schrödinger*gleichung 110
Statistik, *Bose-Einstein*- 460, 484
–, *Fermi-Dirac*- 460, 484
–, klassische 484
–, Quanten- 484
statistisches Gewicht 21
Stern und *Estermann*, Versuche von 32
Stern und *Gerlach*, Versuche von 11ff., 225f., 241, 243, 438, 440
Störung 256
– bei bestehender Entartung 263
– bei fehlender Entartung 259
Störungsenergie 256f.
–, kontinuierliches Spektrum 292
Störungstheorie 256ff.
–, Anwendungen 274ff.
–, erste Näherung 307
– für kontinuierliches Spektrum 290ff.
Stöße 2f., 297ff.
–, elastische 297
–, Elektronen- 5ff.
–, Theorie 297ff.
–, unelastische 297

Stöße, unelastische, totaler Wirkungsquerschnitt 298
– –, von Elektronen an Atomen 443
– zweiter Art 297
– zwischen Nukleonen 553 ff.
Stoßansatz 481, 484
Stoßparameter 299f.
Stoßwahrscheinlichkeit 480
Stoßzahl, mittlere 481
Strahlung, Bestimmungsstücke 18
–, Dipol- 351
– –, Auswahlregeln 351
–, elementare Quantentheorie 18ff.
–, kombinierte 365f.
– –, rote Komponente 366f.
– –, violette Komponente 365f.
–, Quadrupol- 368ff.
–, schwarze *siehe* schwarze Strahlung
Strahlungsdichte 20ff.
Strahlungsformel, *Planck*sche 23, 486
Strahlungstheorie, *Einstein*sche 18, 338, 340, 345, 351
Strangeness 560
Streuformel, *Rutherford*sche 312
Streumatrix 319f.
Streuung (Schwankung) 53
Streuung 320
–, anomale, von Alpha-Teilchen 126
–, Berechnung nach *Born* 302
–, Beugungs- 321f.
–, elastische 302
– –, durch Atome 307
– –, differentieller Wirkungsquerschnitt 317
– –, Partialbreite 324
– –, Partialquerschnitt 320
– –, von Nukleonen 552f.
– –, von schnellen geladenen Teilchen 307
–, exakte Theorie 314
– im Atomfeld 125
– im *Coulomb*feld 325f.
–, kohärente 358
–, kombinierte 364ff.
–, *nn*- 554
–, *p*- 317
–, *pn*- 554
–, *pp*- 553
–, Polarisation bei 556f.
–, *Rayleigh*sche 6
–, Resonanz- 323f.
–, *s*- 317
Streuung, unelastische, differentieller Wirkungsquerschnitt 298
– –, Partialbreite 324
– von Alpha-Teilchen 126, 311
– von Elektronen 312
– von langsamen Neutronen an Protonen 551
– von Licht 357ff.
– von Nukleonen 551
– – –, elastische 552f.
– – –, Wirkungsquerschnitt 553ff.
– von Röntgenstrahlen 5
Streuwelle, Amplitude 317
–, Phasen 318
Strom, elektrischer, im Atom 197 ff.
– – – –, Dichte 197
Stromdichte 111
Stufenmatrix 267
Superposition *siehe* Überlagerung
Supraflüssigkeit 480
Suszeptibilität, magnetische 538
Symmetrie des Feldes und Entartung 272
symmetrische Funktion 458, 467
symmetrischer Zustand 457
System, Bewegung 405ff., 409ff.
–, Bewegung im äußeren Feld 435ff.
–, Perioden-, der Elemente 504ff., 512
–, x- und p-Darstellung 138
Systematik der Elementarteilchen 458 ff.

Tartakowski und *Thomson*, Versuch von 30ff.
Teilchen, *Bose*- 460, 472, 474, 476, 480f., 565
–, Elementar- *siehe* Elementarteilchen
–, *Fermi*- 460ff., 464ff., 472, 476, 480f.
–, Mikro-, Beugung 29ff., 34
– –, Identitätsprinzip 452, 565
–, seltsame 561
–, Umwandlung 10
–, wirkliche 568
–, zusammengesetzte 10
Teilchendichte, mittlere 106
Teilchenimpuls 42
Teilchenkoordinaten, Bestimmung 56, 58ff., 61, 63
Teilchenstrom, mittlerer, durch die Flächeneinheit 106
Teilchenzahl, Erhaltung 105ff.
Temperatur, Einfrierungs- 205f.
–, Entartungs- 486

Tensorwechselwirkung 547
Term 186
–, *d*- 192
–, *p*- 191
–, *s*- 191
–, Spektral- 16, 186
Termschema, Helium 494
–, Wasserstoffatom 185f.
totaler Wirkungsquerschnitt für unelastischen Stoß 298
Transformation, *Fourier*- 580f.
–, unitäre 152ff., 155ff.
Translation in der Zeit, Operator 101
Translationstripel, einfaches 540
Triplett 255
*Tschebyscheff-Hermite*sches Polynom 163, 601
– – –, Eigenschaften 603f.
– – –, normiertes 602
Tunneleffekt 386ff.
–, Paradoxon 387

Übergänge, quantenmechanische 328, 329, 478
–, Resonanzcharakter 333, 336
Übergangskoeffizienten, *Einstein*sche 20
Übergangswahrscheinlichkeit 344, 479f.
– bei zeitabhängiger Störung 331ff.
– bei zeitunabhängiger Störung 336ff.
Überlagerung von Zuständen 39
Überlagerungsprinzip 39ff., 70, 82, 101, 562f.
Uhlenbeck und *Goudsmit*, Hypothese von 226
umgekehrte Aufgabe 46
Umkehrbarkeit der Prozesse 157, 425
Umkehrpunkte 134f., 166
Unbestimmtheit 53
–, Energie- 450
–, Impuls- 53
–, Koordinaten- 53
Unbestimmtheitsrelationen 50ff., 56ff.
unelastische Streuung *siehe* Streuung
unelastischer Stoß *siehe* Stöße
unitäre Transformation 152
Unschärfe der Zeit 450

Valenzelektronen 539
Valenzkräfte 529
*van der Waals*sche Kräfte 530ff., 533
Variationsproblem 513
Vektor der Wahrscheinlichkeitsstromdichte 106
–, Isospin- 545
–, Polarisations- 458
Vektorgerüst 289
verbotene Bänder 295
– Zonen der Energie 210
Verschiebungsoperator 102
Versuch, direkter 37, 42
–, indirekter 37
Vertauschbarkeit von Operatoren 72, 587
Vertauschungsoperator 453, 565
Vertauschungsrelation, *Heisenberg*sche 87
Verteilung, *Bose-Einstein*- 483f., 486
– der Elektronen im Atom 508ff.
– der Energie 483
– – – im Spektrum der schwarzen Strahlung 22
–, *Fermi-Dirac*- 483f., 486
–, *Maxwell*- 486
virtuelles Niveau des Deuterons 552
vollständige Messung 64
vollständiger Satz von Größen 64f., 562
Vollständigkeit von Funktionensystemen 81

Wahrscheinlichkeit, Aufenthalts- 37ff. 107, 111, 167, 407
– –, des Elektrons 237
– für Ausstrahlung 19
– für den Impuls 41ff.
– für induzierten (erzwungenen) Übergang 19
Wahrscheinlichkeit für Lichtabsorption 345
– für Quantenübergänge 156f., 328ff.
– für Selbstionisation 404
– für spontane Emission 19, 346
– für Stoß 480
–, klassische 167f.
–, Konfigurations- 408
–, quantentheoretische 167f.
–, Quasi- 160
–, Übergangs- 156f., 328ff.
– von Meßresultaten 82ff.
Wahrscheinlichkeitsdichte 38, 50
Wahrscheinlichkeitsstromdichte, Vektor 106
Wärmekapazität zweiatomiger Gase 205f.
Wasserstoff, Ortho- und Para- 535
wasserstoffähnliche Atome 194
Wasserstoffatom 185ff.

Wasserstoffatom, Aufspaltung der Spektrallinien im elektrischen Feld 279, 280 ff.
–, Ionisierungsenergie 185
–, Spektren 185 ff.
–. Wellenfunktionen 185 ff.
Wasserstoffmolekül 515 ff.
–, Dissoziationsenergie 526 f.
–, spezifische Wärme der Rotation 205 f.
Wasserstoffterme 185 ff.
Wechselwirkung, schwache 567
–, starke 567
*Weiss*sche Theorie 539
Welle, *de Broglie*sche 24 ff., 35, 40, 65, 414
– – –, Spektren 65
–, gestreute 317 f.
–, modulierte stehende 211
Wellenfunktion 38, 49, 562, 573 f., 598 ff.
–, antisymmetrische 458, 467 ff.
– für Systeme von *Bose*-Teilchen 469 f.
– – – von *Fermi*-Teilchen 467
–, gequantelte 475
–, Invarianz der Symmetrieeigenschaften 458
–, Oszillator- 164 f.
– –, Parität 164
–, symmetrische 458, 467, 469
Wellengruppe 26
–, Zentrum 27
Wellenlänge, *de Broglie*sche 28 f., 130
–, *Compton*- 8
Wellenmechanik, *de Broglie*sche 18
Wellenoptik, Analogie zur Quantenmechanik 132
Wellenpaket 66, 121
–, Schwerpunkt 122
–, Zerfließen 123 ff.
Wellenvektor 6, 186
Wellenzahl 6, 130, 186
Wentzel-Kramers-Brillouin-Methode 133 ff.
Widerstand, elektrischer, der Metalle 213 f.
*Wien*scher Bereich (schwarze Strahlung) 23
*Wigner*sche Funktion 477
*Wilson*kammer 59
–, Genauigkeit 63
Winkelverteilung der Elektronen im Atom 192
Wirkungsquerschnitt, differentieller 307
– –, für elastische Streuung 317
– –, für unelastische Streuung 298
– für die Anregung eines Atoms 447
– für die Streuung von Nukleonen 553 ff.
Wirkungsquerschnitt, Gesamt- 298
–, partieller 317
– –, für elastische Streuung 320
– –, maximaler 318
– pro steradian und Energieeinheit 299
–, totaler, für unelastischen Stoß 298
Wirkungssphäre 299
WKB-Methode 133 ff.

Zählsystem 65, 68
Zeeman-Effekt 226, 355 f.
– –, anomaler 285 ff.
– –, einfacher 241, 285
– –, klassische Theorie 241 f.
– –, normaler 537
– –, zusammengesetzter 285
*Zeeman*triplett, normales 241
Zeit des Zustandsaustausches 503 f.
–, Rolle in der Quantenmechanik 449 ff.
–, Unschärfe 450
zeitliche Ableitung eines Operators 112 ff., 149
Zentralfeld 172
Zentrum der Wellengruppe 27
Zerfallskonstante 393
– von Alpha-Teilchen 401
Zerstrahlung 558
Zielabstand *siehe* Stoßparameter
Zone, verbotene 210, 295
Zufälliges 63, 572
Zustand, *d*-, *p*-, *s*- 191 f.
–, Eigen- 85
–, Lebensdauer 398
Zustände, angeregte 10
–, antisymmetrische 458
–, Beschreibung 161
–, Darstellung 137, 562
–, diskrete 15 f.
– eines Nukleonensystems 548
–, Grund- 10
–, Interferenz 50
–, metastabile 372
–, quasistationäre 262, 392 ff., 395
– –, Breite 398
–, stationäre 109 f., 149, 161
– –, Energiebestimmung 438 ff., 443 ff.
–, symmetrische 458
Zustandsdichte 335
Zustandsklassen 458, 460, 565
Zustandsüberlagerung 39 ff., 40
zweite Quantelung 470

Dieses in viele Sprachen übersetzte Werk von D. I. Blochinzew, Professor an der Staatlichen Lomonossow-Universität, Moskau, ist eine leichtverständliche Einführung in die Quantenmechanik und liegt hier in einer preiswerten Studentenausgabe vor. Mit dem Buch „soll dem Anfänger beim Studium der Quantenmechanik ein richtiger Begriff ihrer physikalischen Grundlagen und ihres mathematischen Apparates vermittelt und an einfachen Beispielen gezeigt werden, wie sie auf verschiedenen Gebieten der Atomphysik (Festkörper-, Kern- und Molekularphysik, Optik, Theorie des Magnetismus usw.) angewandt wird".

Verlag Harri Deutsch · Frankfurt am Main und Zürich